

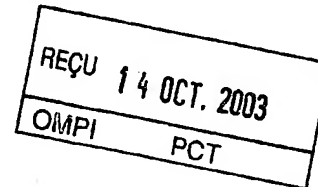
PCT/EP 03 / 09409



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets



Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02405766.3

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

Best Available Copy



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Anmeldung Nr:
Application no.: 02405766.3
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 04.09.02
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4002 Basel
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Formulierungen, enthaltend wasserlösliche nicht-umhüllte Granulate

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)
revendiquée(s)

Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C11D/

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

Formulierungen, enthaltend wasserlösliche nicht-umhüllte Granulate

Die vorliegende Erfindung betrifft Formulierungen enthaltend wasserlösliche nicht-umhüllte Granulate von Phthalocyaninverbindungen, ein Verfahren zu deren Herstellung, sowie ihre Verwendung in Waschmittel- und Waschmittelzusatzformulierungen.

Die erfindungsgemässen Formulierungen können flüssig, fest, pastös oder gelartig sein.

Die Formulierungen, insbesondere Waschmittel aber auch Waschmittelzusätze oder Zusatzstoffkonzentrate, wie z.B. Vor-und/oder Nachbehandlungsmittel, Fleckensalz, Waschkraftverstärker, Weichspüler, Bleichmittel, UV-Schutz-Verstärker etc, können in allen bekannten und gebräuchlichen Formen vorliegen. Insbesondere als Pulver, (Super)Kompaktpulver, als ein- oder mehrschichtige Tablette (Tabs), Bars, Blocks, Sheets, Pasten, als Pasten, Gele oder Flüssigkeiten, die in Kapseln oder in Beuteln (sachets) verwendet werden.

Auch Pulver können in geeigneten Sachets oder Beuteln eingesetzt werden.

Wasserlösliche Phthalocyaninverbindungen, insbesondere Zink- und Aluminiumphthalocyaninsulfonate, finden häufig Verwendung als Photoaktivatoren in Waschmittelzubereitungen.

In EP 333270 sind feste Mikrokapseln von Phthalocyanin-Photoaktivatoren beschrieben, die mindestens 38% eines Einkapselungsmaterials enthalten.

In EP 959123 sind Granulate auf Basis von anionischen Dispergatoren in Verbindung mit einem wasserlöslichen organischen Polymer beschrieben.

In EP 323407 sind umhüllte Wirkstoff enthaltende Granulate beschrieben.

In EP 124478 ist Verfahren zur Herstellung von festen Photoaktivatorpräparaten beschrieben, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Rohlösung der Photoaktivatoren über eine modifizierte Membran geführt wird und die erhaltenen konzentrierte wässrige Lösung einem schonenden Trocknungsprozess unterworfen wird.

In EP 236270 ist ein Verfahren zur Herstellung von eine Wirksubstanz enthaltenden Körpern und deren Verwendung als Speckles, welche einen mittleren Durchmesser von 0.5 – 1.0 mm besitzen, beschrieben.

Wegen der zu langsamen Lösegeschwindigkeit dieser Photoaktivatoren in Wasser treten aber oftmals Probleme auf, insbesondere bei unzureichender Durchmischung der Waschflotte, weil die farbigen Photoaktivatoren die Wäsche anschmutzen.

Es wurde nun gefunden, dass sich die Lösegeschwindigkeit von Granulaten von Phthalocyaninverbindungen in Wasser durch neuartige Zusammensetzung weiter verbessern lässt. Dies wird durch den Zusatz mindestens eines anorganischen Salzes und/oder mindestens einer niedermolekularen organischen Säure erreicht. Solche nicht-umhüllte Granulate, die eine im wesentlichen homogene Verteilung der Inhaltstoffe haben, besitzen trotz ihrer hohen Lösegeschwindigkeit eine hohe Beständigkeit in nichtionischen Tensiden (Niotenside).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demnach Formulierungen enthaltend mindestens ein Granulat welches

- a) 2 bis 50 Gew-% mindestens einer wasserlöslichen Phthalocyaninverbindung, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates,
- b) 10 bis 60 Gew-% mindestens eines anionischen Dispergators und/oder mindestens eines wasserlöslichen organischen Polymers, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates,
- c) 15 bis 75 Gew-% mindestens eines anorganischen Salzes und/oder einer niedermolekularen organischen Säure oder deren Salze, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates,
- d) 0 bis 10 Gew-% mindestens eines weiteren Zusatzstoffes, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates, und
- e) 3 bis 15 Gew-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates enthält.

Die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten a) – e) in einem Granulat beträgt immer 100 %.

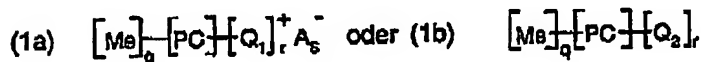
Die erfindungsgemässe Formulierung kann auch ein Gemisch von unterschiedlich zusammengesetzten Granulaten enthalten. Auch nicht erfindungsgemäss zusammengesetzte Granulate können dazugemischt werden.

Die Granulate in den erfindungsgemässen Formulierungen sind nicht umhüllt und besitzen eine im wesentlichen homogene Verteilung der Inhaltsstoffe.

Als Phthalocyaninverbindung kommen für die Granulate Phthalocyaninkomplexe mit zwei-, drei- und vierwertigen Metallen (Komplexe mit einer d^0 und d^{10} Konfiguration) als Zentralatom in Betracht.

Es handelt sich vor allem um ein wasserlösliches Zn(II), Fe(II), Ca(II), Mg(II), Na(I), K(I), Al, Si(IV), P(V), Ti(IV), Ge(IV), Cr(VI), Ga(III), Zr(IV), In(III), Sn(IV) oder Hf(VI) Phthalocyanin, wobei Aluminium- und Zinkphthalocyanine besonders bevorzugt sind.

Vorteilhafterweise enthält das Granulat der erfindungsgemässen Formulierung mindestens eine Phthalocyaninverbindung der Formel



worin

PC das Phthalocyaninringsystem;

Me Zn; Fe(II); Ca; Mg; Na; K; Al-Zr; Si(IV); P(V); Ti(IV); Ge(IV); Cr(VI); Ga(III); Zr(IV); In(III); Sn(IV) oder Hf(VI);

Z₁ ein Halogenid-, Sulfat-, Nitrat-, Acetat- oder Hydroxy-Ion;

q 0, 1 oder 2;

r 1 bis 4;

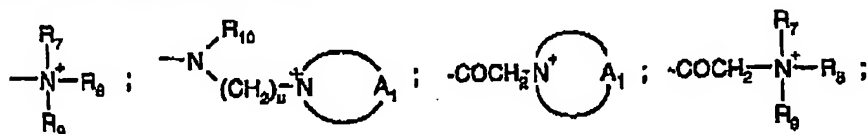
Q₁ eine Sulfo- oder Carboxylgruppe; oder einen Rest der Formel
 $-SO_2X_2-R_6-X_3^+$; $-O-R_6-X_3^+$; oder $-(CH_2)_r-Y_1^*$

worin

R₆ verzweigtes oder unverzweigtes C₁-C₈-Alkyl; oder 1,3- oder 1,4-Phenyl;

X₂ -NH-; oder -N-C₁-C₈-Alkyl-;

X₃⁺ eine Gruppe der Formel



für den Fall, dass R₆ = C₁-C₈-Alkyl, auch eine Gruppe der Formel



wobei in den obigen Formeln

R₉ C₁-C₈-Alkyl; C₅-C₇-Cycloalkyl; oder NR₁₁R₁₂;

R₁₀ und R₁₁ unabhängig voneinander, C₁-C₅-Alkyl:

R₁₂ und R₁₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₅-Alkyl;

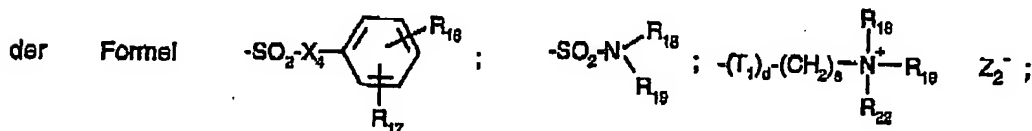
R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander nicht substituiertes oder durch Hydroxy, Cyano, Carboxy, Carb-C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxy, Phenyl, Naphthyl oder Pyridyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl;

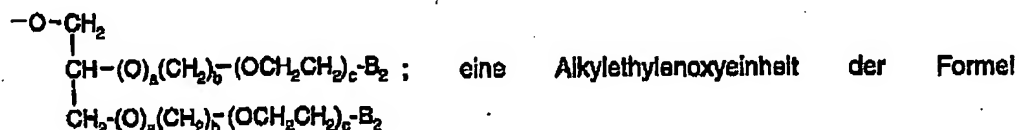
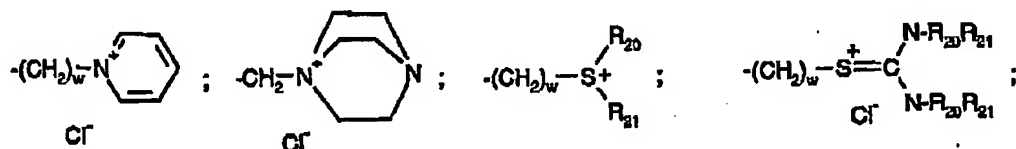
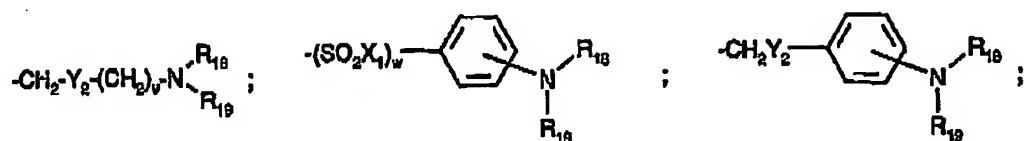
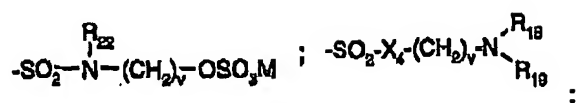
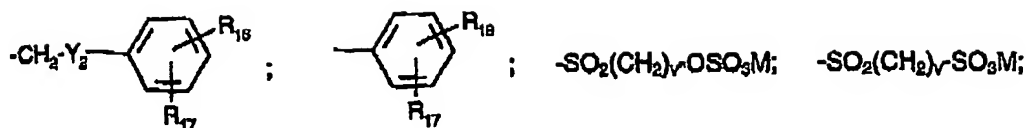
u 1 bis 6:

A: die Ergänzung zu einem aromatischen 5- bis 7-gliedrigen Stickstoffheterocyclus, der gegebenenfalls noch ein oder zwei weitere Stickstoffatome als Ringglieder enthalten kann, und

B, die Ergänzung zu einem gesättigten 5- bis 7-gliedrigen Stickstoffheterocyclus, der gegebenenfalls noch 1 bis 2 Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome als Ringglieder enthalten kann;

Q₂ Hydroxy; C₁-C₂₂-Alkyl; verzweigtes C₄-C₂₂-Alkyl; C₂-C₂₂-Alkenyl; verzweigtes C₄-C₂₂-Alkenyl und Mischungen davon; C₁-C₂₂-Alkoxy; einen Sulfo- oder Carboxylrest; einen Rest





$-(\text{T}_1)_d-(\text{CH}_2)_b(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_c-\text{B}_3$ oder einen Ester der Formel COOR_{23}

worin

B_2 Wasserstoff; Hydroxy; $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Alkyl; $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Alkoxy; $-\text{CO}_2\text{H}$; $-\text{CH}_2\text{COOH}$; $\text{SO}_3^-\text{M}_1^+$; $-\text{OSO}_3^-\text{M}_1^+$; $-\text{PO}_3^{2-}\text{M}_1^+$; $-\text{OPO}_3^{2-}\text{M}_1^+$; und Mischungen davon;

B_3 Wasserstoff; Hydroxy; $-\text{COOH}$; $-\text{SO}_3^-\text{M}_1^+$; $-\text{OSO}_3^-\text{M}_1^+$; $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkoxy;

M_1 ein wasserlösliches Kation;

T_1 $-\text{O}-$; oder $-\text{NH}-$;

X_1 und X_4 unabhängig voneinander $-\text{O}-$; $-\text{NH}-$; oder $-\text{N-C}_1\text{-C}_5\text{-Alkyl}$;

R_{18} und R_{17} unabhängig voneinander Wasserstoff; die Sulfogruppe und deren Salze; die Carboxylgruppe und deren Salze oder die Hydroxylgruppe bedeuten, wobei

mindestens einer der Reste R_{16} und R_{17} für eine Sulfo- oder Carboxylgruppe oder deren Salze steht,

Y_2 -O-; -S-; -NH- oder -N- C_1 - C_5 -Alkyl;

R_{18} und R_{19} unabhängig voneinander Wasserstoff; C_1 - C_6 -Alkyl; Hydroxy- C_1 - C_6 -Alkyl; Cyano- C_1 - C_6 -Alkyl; Sulfo- C_1 - C_6 -Alkyl; Carboxy oder Halogen- C_1 - C_6 -Alkyl; nicht substituiertes oder durch Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy, Sulfo oder Carboxy substituiertes Phenyl; oder R_{18} und R_{19} zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, der zusätzlich noch ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom als Ringglied enthalten kann;

R_{20} und R_{21} unabhängig voneinander einen C_1 - C_6 -Alkyl- oder Aryl- C_1 - C_6 -Alkylrest;

R_{22} Wasserstoff; oder nicht substituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Cyano, Phenyl, Carboxy, Carb- C_1 - C_6 -Alkoxy oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl;

R_{23} C_1 - C_{22} -Alkyl; verzweigtes C_4 - C_{22} -Alkyl; C_1 - C_{22} -Alkenyl oder verzweigtes C_4 - C_{22} -Alkenyl; C_3 - C_{22} -Glykol; C_1 - C_{22} -Alkoxy; verzweigtes C_4 - C_{22} -Alkoxy; und Mischungen davon;

M Wasserstoff; oder ein Alkalimetall- oder Ammoniumion,

Z_2 ein Chlor-, Brom, Alkyl- oder Arylsulfation;

a 0 oder 1;

b 0 bis 6;

c 0 bis 100;

d 0 oder 1;

e 0 bis 22;

v eine ganze Zahl von 2 bis 12;

w 0 oder 1; und

A ein organisches oder anorganisches Anion

bedeuten, und

s Im Falle einwertiger Anionen A^- gleich r und im Falle mehrwertiger Anionen $\leq r$ ist, wobei A^- die positive Ladung kompensieren muss; wobei, wenn $r \neq 1$, die Reste Q_1 gleich oder verschieden sein können,

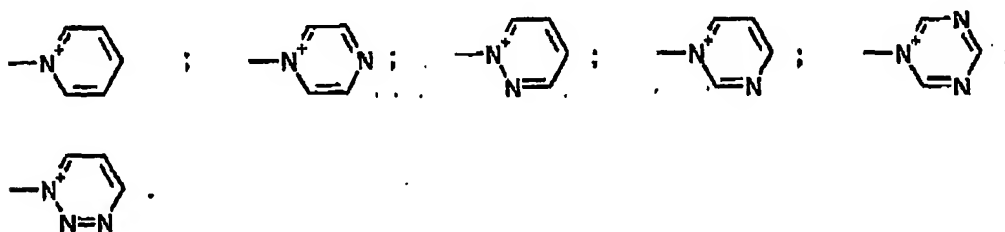
und wobei das Phthalocyaninringsystem auch noch weitere löslichmachende Gruppen enthalten kann.

Die Zahl der Substituenten Q_1 und Q_2 in Formel (1a) bzw. (1b), die gleich oder verschieden sein können, liegt zwischen 1 und 8, wobei sie, wie bei Phthalocyaninen üblich, nicht eine ganze Zahl sein muss (Substitutionsgrad). Sind noch andere, nicht-kationische Substituenten anwesend, so liegt die Summe aus letzteren und den kationischen Substituenten zwischen 1

und 4. Wie viele Substituenten im Molekül mindestens vorhanden sein müssen, richtet sich nach der Wasserlöslichkeit des resultierenden Moleküls. Eine ausreichende Wasserlöslichkeit ist dann gegeben, wenn genügend Phthalocyaninverbindung in Lösung geht, um auf der Faser eine photodynamisch katalysierte Oxidation zu bewirken. Es kann bereits eine Löslichkeit von 0,01 mg/l ausreichend sein, im allgemeinen ist eine Löslichkeit von 0,001 bis 1 g/l zweckmässig.

Halogen bedeutet Fluor, Brom oder insbesondere Chlor.

Als Gruppen $\text{—N}^+ \text{---} A_1$ kommen vor allem in Betracht:



Bevorzugt ist die Gruppe $\text{—N}^+ \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$

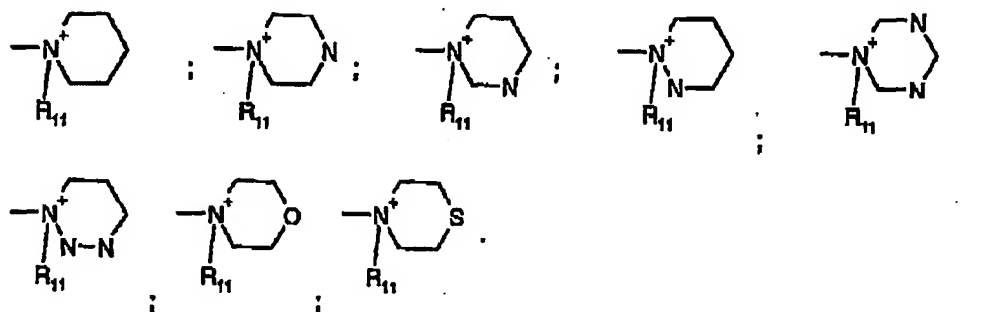
Als heterocyclische Ringe in der Gruppe $\text{—} A_1 \text{---} \text{N}^+ \text{---} R_{11}$ kommen ebenfalls die oben

angeführten Gruppen in Betracht, wobei lediglich die Bindung an den Restsubstituenten über ein Kohlenstoffatom erfolgt.

In allen Substituenten können Phenyl-, Naphthyl- und aromatischen Heteroringe durch einen oder zwei weitere Reste substituiert sein, beispielsweise durch $\text{C}_1\text{--C}_6\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{--C}_8\text{-Alkoxy}$, Halogen, Carboxy, Carb- $\text{C}_1\text{--C}_8\text{-Alkoxy}$, Hydroxy, Amino, Cyano, Sulfo, Sulfonamido usw.

Bevorzugt ist ein Substituent aus der Gruppe $\text{C}_1\text{--C}_6\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{--C}_8\text{-Alkoxy}$, Halogen, Carboxy, Carb- $\text{C}_1\text{--C}_8\text{-Alkoxy}$ oder Hydroxy.

Als Gruppe  kommen insbesondere in Frage:



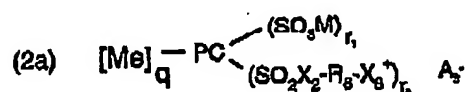
Alle vorstehend genannten Stickstoffheterocyclen können noch durch Alkylgruppen substituiert sein, entweder an einem Kohlenstoffatom oder an einem weiteren im Ring befindlichen Stickstoffatom. Bevorzugt ist dabei als Alkylgruppe die Methylgruppe.

A_s^- in Formel (1a) bedeutet als Gegenion zur positiven Ladung des Restmoleküls ein beliebiges Anion. Im allgemeinen wird es durch den Herstellungsprozess (Quaternierung) eingeführt. Es bedeutet dann vorzugsweise ein Halogenion, ein Alkylsulfat- oder ein Arylsulfation. Von den Arylsulfationen seien das Phenylsulfonat-, p-Tolylsulfonat- und das p-Chlorphenylsulfonation erwähnt. Als Anion kann aber auch jedes andere Anion fungieren, da die Anionen in bekannter Weise leicht ausgetauscht werden können; A_s^- kann also auch ein Sulfat-, Sulfit-, Carbonat-, Phosphat-, Nitrat-, Acetat-, Oxalat-, Citrat-, Lactation oder ein anderes Anion einer organischen Carbonsäure darstellen. Der Index s ist bei einwertigen Anionen gleich 1. Für mehrwertige Anionen nimmt r einen Wert $\leq r$ an, wobei er je nach Bedingungen so beschaffen sein muss, dass er die positive Ladung des Restmoleküls gerade kompensiert.

C_1-C_6 -Alkyl und C_1-C_6 -Alkoxy sind geradkettige oder verzweigte Alkyl- bzw. Alkoxyreste wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek. Butyl, tert. Butyl, Amyl, Isoamyl, tert. Amyl oder Hexyl bzw. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, sek. Butoxy, tert. Butoxy, Amyloxy, Isoamylloxy, tert. Amylloxy oder Hexyloxy.

C_2 - C_{22} -Alkenyl bedeutet z.B. Allyl, Methallyl, Isopropenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-Penta-2,4-dienyl, 3-Methyl-but-2-enyl, n-Oct-2-enyl, n-Dodec-2-enyl, iso-Dodecenyl, n-Dodec-2-enyl oder n-Octadec-4-enyl.

Bevorzugte Phthalocyaninverbindungen der Formel (1a) der Granulate E) entsprechen der Formel



worin

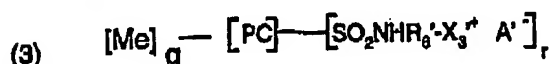
Me, q, PC, X_2 , X_3 und R_6 die unter der Formel (1a) angegebene Bedeutung haben,

M Wasserstoff; ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsäure;

bedeutet, und die Summe der Zahlen r_1 und r_2 von 1 bis 4 reicht und

A_3^- die positive Ladung des Restmoleküls genau kompensiert,

und insbesondere der Formel



worin

Me, q und PC die unter der Formel (1a) angegebene Bedeutung haben,

R_6' C_2 - C_8 -Alkyl;

r_1 eine Zahl von 1 bis 4;

X_3' eine Gruppe der Formel $\begin{array}{c} R_7 \\ | \\ -N^+-R_9 \\ | \\ R_8 \end{array}$; $\begin{array}{c} R_{21} \\ | \\ -N^+ \\ | \\ \text{Benzolring} \end{array}$; $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ -N^+ \\ | \\ \text{7-Memberter Ring} \end{array}$;

oder $\begin{array}{c} R_{11} \\ | \\ -N^+ \\ | \\ \text{8-Memberter Ring} \end{array}$ bedeuten,

worin

R_7 und R_8 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch Hydroxy, Cyano, Halogen oder Phenyl substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl;

R_9 R_7 ; Cyclohexyl oder Amino;

R_{11} C_1 - C_4 -Alkyl;

R_{21} C_1 - C_4 -Alkyl; C_1 - C_4 -Alkoxy; Halogen; Carboxy; Carb- C_1 - C_4 -Alkoxy oder Hydroxy; und

A' ein Halogenid-, Alkylsulfat- oder Arylsulfation;
bedeuten, wobei die Reste $-\text{SO}_2\text{NHR}'_6\text{X}_3\text{A}'$ gleich oder verschieden sein können.

Weitere im Granulat der erfindungsgemässen Formulierungen einsetzbare Phthalocyaninverbindungen entsprechen der Formel



worin

PC das Phthalocyaninringsystem;

Me Zn; Fe(II); Ca; Mg; Na; K; Al-Z₁; Si(IV); P(V); Ti(IV); Ge(IV); Cr(VI); Ga(III); Zr(IV);
In(III); Sn(IV) oder Hf(VI);

Z₁ ein Halogenid-, Sulfat-, Nitrat-, Acetat- oder Hydroxy-Ion;

q 0; 1; oder 2;

Y₃' Wasserstoff; ein Alkalimetall- oder Ammoniumion; und

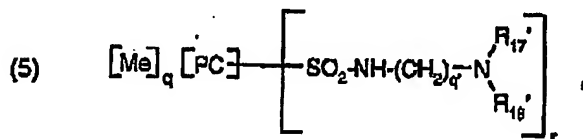
r eine beliebige Zahl von 1 bis 4;
bedeuten.

Ganz besonders bevorzugt sind dabei Phthalocyaninverbindungen der Formel (4), worin

Me Zn oder Al-Z₁; und

Z₁ ein Halogenid-, Sulfat-, Nitrat-, Acetat- oder Hydroxy-Ion;
bedeuten.

Weitere interessante im Granulat der erfindungsgemässen Formulierungen einsetzbare Phthalocyaninverbindungen entsprechen der Formel



worin

PC, Me und q die in Formel (4) angegebene Bedeutung haben;

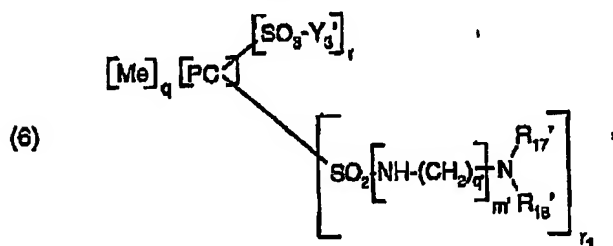
R₁₇' und R₁₈' unabhängig voneinander Wasserstoff; Phenyl; Sulfophenyl; Carboxyphenyl; C₁-C₈-Alkyl; Hydroxy-C₁-C₈-Alkyl; Cyano-C₁-C₈-Alkyl; Sulfo-C₁-C₈-Alkyl; Carboxy-C₁-C₈-Alkyl oder Halogen-C₁-C₈-Alkyl oder zusammen mit dem Stickstoffatom den Morpholinring;

q' eine ganze Zahl von 2 bis 6; und
 r eine Zahl von 1 bis 4;

bedeuten, wobei, falls $r > 1$, die im Molekül vorhandenen Reste $-\text{SO}_2\text{-NH-(CH}_2\text{)}_{q'}\text{-N}\begin{matrix} \text{R}_{17}' \\ \text{R}_{18}' \end{matrix}$

gleich oder verschieden sein können.

Weitere Interessante im Granulat der erfindungsgemässen Formulierungen einsetzbare Phthalocyaninverbindungen entsprechen der Formel



worin

PC, Me und q die in Formel (4) angegebenen Bedeutung haben,

Y₃ Wasserstoff; ein Alkalimetall- oder Ammoniumion,

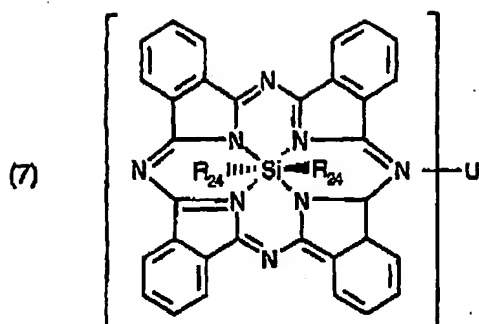
q' eine ganze Zahl von 2 bis 6;

R₁₇' und R₁₈' unabhängig voneinander Wasserstoff; Phenyl; Sulfophenyl; Carboxyphenyl; C₁-C₈-Alkyl; Hydroxy-C₁-C₈-Alkyl; Cyano-C₁-C₈-Alkyl; Sulfo-C₁-C₈-Alkyl; Carboxy-C₁-C₈-Alkyl oder Halogen-C₁-C₈-Alkyl oder zusammen mit dem Stickstoffatom den Morpholinring,

m' 0 oder 1; und

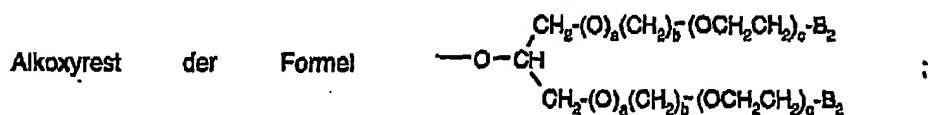
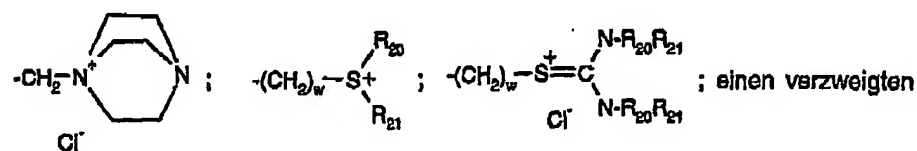
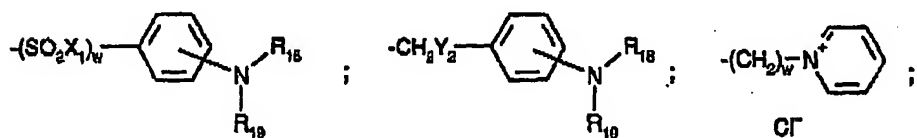
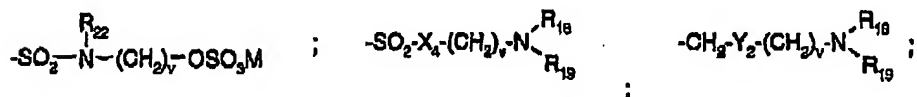
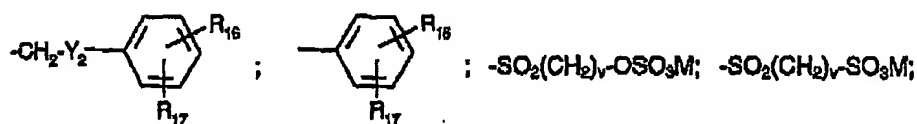
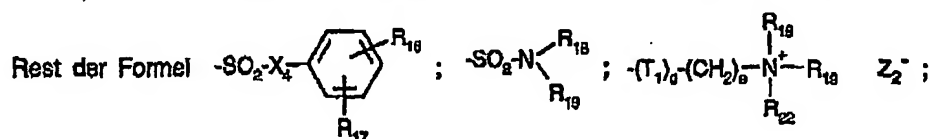
r und r₁ unabhängig voneinander eine beliebige Zahl von 0,5 bis 3,5 bedeuten, wobei die Summe $r + r_1$ mindestens 1, jedoch höchstens 4 beträgt.

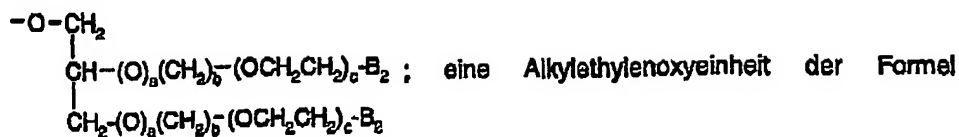
Bedeutet das Zentralatom Me im Phthalocyaninring Si(IV), so können die im Granulat der erfindungsgemässen Formulierungen verwendeten Phthalocyanine neben den Substituenten am Phenylkern des Phthalocyaninrings auch axiale Substituenten (= R₂₄) aufweisen. Solche Phthalocyanine entsprechen z.B. der Formel



worin

R_{24} Hydroxy; C_1 - C_{22} -Alkyl; verzweigtes C_4 - C_{22} -Alkyl; C_1 - C_{22} -Alkenyl; verzweigtes C_4 - C_{22} -Alkenyl und Mischungen davon; C_1 - C_{22} -Alkoxy; einen Sulfo- oder Carboxylrest; einen





$-(T_1)_d-(CH_2)_b-(OCH_2CH_2)_a-B_3$ oder einen Ester der Formel $COOR_{23}$ und

U $[Q_1]_r^+A_3^-$; oder Q_2 bedeuten.

$R_{16}, R_{17}, R_{18}, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22}, R_{23}, B_2, B_3, M, M_1, Q_1, Q_2, A_3, T_1, X_1, Y_2, Z_2', a, b, c, d, e, r, v, w$ haben dabei die in den Formeln (1a) und (1b) angegebene Bedeutung.

Besonders bevorzugt als Phthalocyaninverbindung sind solche Verbindungen, wie sie kommerziell erhältlich sind und in Waschmitteln eingesetzt sind. Üblicherweise liegen die anionischen Phthalocyaninverbindungen als Alkalisalze, insbesondere als Natriumsalze vor.

Die Granulate in den erfindungsgemässen Formulierungen enthalten 2 – 50 Gew-%, bevorzugt 4 – 30 Gew-%, besonders bevorzugt 5 – 20 Gew-% mindestens einer Phthalocyaninverbindung, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates.

Die Granulate in den erfindungsgemässen Formulierungen enthalten 10 – 60 Gew-%, bevorzugt 12 – 60 Gew-%, besonders bevorzugt 12 – 55 Gew-% mindestens eines anionischen Dispergators und/oder mindestens eines wasserlöslichen organischen Polymers, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates.

Diese anionischen Dispergatoren, sowie die wasserlöslichen organischen Polymere, die auch dispergierende Eigenschaften besitzen können, werden im folgenden beschrieben.

Anionische Dispergatoren:

Bei den verwendeten anionischen Dispergatoren handelt es sich z.B. um die im Handel erhältlichen wasserlöslichen anionischen Dispergiemittel für Farbstoffe, Pigmente etc. Insbesondere kommen folgende Produkte in Frage: Kondensationsprodukte aus aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd, Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit gegebenenfalls chlorierten Diphenylen oder Diphenyloxiden und gegebenenfalls Formaldehyd, (Mono/Di-)Alkyl-naphthalinsulfonate, Na-Salze polymerisierter organischer Sulfosäuren, Na-Salze polymerisierter Alkyl-naphthalinsulfosäure, Na-Salze polymerisierter Alkylbenzolsulfosäure, Alkylarylsulfonate, Na-Salze von Alkylpoly-

glykoethersulfaten, polyalkylierte polynukleare Arylsulfonate, methylenverknüpfte Kondensationsprodukte von Arylsulfosäuren und Hydroxyarylsulfosäuren, Na-Salze von Dialkylsulfobernsteinsäure, Na-Salze von Alkyldiglykoethersulfaten, Na-Salze von Polynaphthalinmethansulfonaten, Lignin- oder Oxiligninsulfonate oder heterocyclische Polysulfonsäuren.

Besonders geeignete anionische Dispergatoren sind Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfosäuren mit Formaldehyd, Na-Salze polymerisierter organischer Sulfosäuren, (Mono/Di-)Alkyl-naphthalinsulfonate, Polyalkylierte polynukleare Arylsulfonate, Na-Salze von polymerisierten Alkylbenzolsulfosäure, Ligninsulfonate, Oxiligninsulfonate und Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfosäure mit einem Polychlormethylphenyl.

Anstelle von oder zusätzlich zu dem Dispergator oder den Dispergatoren können die erfindungsgemässen Granulate ein wasserlösliches organisches Polymer enthalten, welches auch dispergierbare Eigenschaften besitzen kann. Diese Polymere können einzeln oder als Mischungen von zwei oder mehreren Polymeren verwendet werden. Als wasserlösliche Polymere (sie können, aber müssen nicht filmbildende Eigenschaften haben) kommen z.B. Gelatine, Polyacrylate, Polymethacrylate, Copolymere von Ethylacrylat, Methylmethacrylat und Methacrylsäure (Ammoniumsalz), Polyvinylpyrrolidone, Vinylpyrrolidone, Vinylacetate, Copolymere von Vinylpyrrolidon mit langkettigen Olefinen, Poly(vinylpyrrolidon/dimethylaminoethylmethacrylate), Copolymere von Vinylpyrrolidon/dimethylaminopropylmethacrylamiden, Copolymere von Vinylpyrrolidon/dimethylaminopropylacrylamiden, quarternisierte Copolymere von Vinylpyrrolidonen und Dimethylaminoethylmethacrylaten, Terpolymere von Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylaten, Copolymere von Vinylpyrrolidon und Methacrylamidopropyl-Trimethylammoniumchlorid, Terpolymere von Caprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylaten, Copolymere aus Styrol und Acrylsäure, Polycarbonsäuren, Polyacrylamide, Carboxymethylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Polyvinylalkohole, gegebenenfalls verseiftes Polyvinylacetat, Copolymere aus Maleinsäure mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen sowie Mischpolymerisate aus den genannten Polymeren in Frage. Weiterhin geeignete Substanzen sind Polyethylenglykol (MW = 4000 - 20000), Copolymere von Ethylenoxyd mit Propylenoxyd (MW > 3500), Alkylenoxyd-, insbesondere Propylenoxyd-Kondensationsprodukte (Blockpolymerisate), Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylacetat, Ethylenoxyd-Propylenoxyd-Addukte an Diamine, vor allem Ethylendiamin, Polystyrenesulfonsäure, Polyethylensulfonsäure, Copolymere aus Acrylsäure mit sulfonierten Styrolen, Gummi arabicum, Carboxymethylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Natrium-Carboxymethylcellulose,

Hydroxypropylmethylcellulose-phthalat, Maltodextrin, Stärke, Sucrose, Lactose, enzymatisch modifizierte und anschliessend hydrierte Zucker, wie sie unter dem Namen "Isomalt" erhältlich sind, Rohrzucker, Polyasparaginsäure, Tragant und Polyvinylalkohole.

Unter diesen wasserlöslichen organischen Polymeren sind Carboxymethylcellulose, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Gelatine, verseifte Polyvinylacetate, Copolymere aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Maltodextrine, Polyasparaginsäure sowie Polyacrylate und Polymethacrylate besonders bevorzugt.

Die Granulate in den erfindungsgemässen Formulierungen enthalten 15 – 75 Gew-%, bevorzugt 20 – 75 Gew-%, besonders bevorzugt 25 – 70 Gew-% mindestens ein anorganisches Salz und/oder mindestens eine niedermolekulare organische Säure und/oder deren Salz.

Die genannten Komponenten sind nachfolgend eingehend beschrieben:

Anorganische Salze:

Für die verwendeten anorganischen Salze kommen Carbonate, Bicarbonate, Phosphate, Polyphosphate, Sulfate, Silikate, Sulfite, Borate, Halogenide und Pyrophosphate, vorzugsweise als Alkalisalze, in Frage. Bevorzugt werden wasserlösliche Salze wie z.B. Alkalimetallchloride, Alkaliphosphate, Alkalicarbonate, Alkalipolyphosphate und Alkalisulfate und wasserlösliche Salze, die in Waschmittel- und/oder Waschmittelzusatzformulierungen eingesetzt werden.

Niedermolekulare organische Säuren und deren Salze:

Als niedermolekulare organische Säuren kommen z.B. ein- oder mehrbasige Carbonsäuren in Betracht. Von besonderem Interesse sind aliphatische Carbonsäuren, insbesondere solche mit einer Gesamtzahl von 1 bis 12 C-Atomen. Bevorzugt als Säuren sind ein- oder mehrbasige aliphatische C_1 - C_{12} -Carbonsäuren, wobei es sich im Falle der einbasigen Carbonsäuren insbesondere um solche mit einer Gesamtzahl von mindestens 3 C-Atomen handelt. Als Substituenten der Carbonsäuren kommen z.B. Hydroxy und Amino, insbesondere Hydroxy, in Betracht. Besonders bevorzugt sind mehrbasige aliphatische C_2 - C_{12} -Carbonsäuren, insbesondere mehrbasige aliphatische C_2 - C_6 -Carbonsäuren. Ganz besonders bevorzugt sind mehrbasige, durch Hydroxy substituierte aliphatische C_2 - C_6 -

Carbonsäuren. Diese Verbindungen können als freie Säure oder als Salze, insbesondere als Alkalisalze, eingesetzt werden.

Weiterhin verwendet werden können Aminopolycarboxylate (z.B. Natriummethylen-diamintetraacetat), Phytate, Phosphonate, Aminopolyphosphonate (z.B. Natriummethylen-diamintetra-phosphonat), Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonate), Polyphosphonate, Polycarboxylate oder wasserlösliche Polysiloxane.

Als Beispiele für niedermolekulare organische Säuren und deren Salze seien Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure, Propionsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Zitronensäure, Ameisensäure, Gluconsäure, p-Toluolsulfonsäure, Terephthalsäure, Benzoesäure, Phthalsäure, Acrylsäure und Polyacrylsäure genannt.

Die Granulate in den erfindungsgemässen Formulierungen können weitere Zusätze enthalten, beispielsweise Netzmittel, Desintegrationsmittel wie z.B. Pulver- oder Faser-cellulose, mikro-kristalline Cellulose, Füllmittel, wie z.B. Dextrin, wasserunlösliche oder wasserlösliche Farbstoffe oder Pigmente sowie Lösungsbeschleuniger und optische Aufheller. Weiterhin können Aluminiumsilikate wie Zeolithe, aber auch Verbindungen wie Talk, Kaolin, TiO_2 , SiO_2 oder Magnesiumtrisilikat in kleinen Mengen eingesetzt werden. Diese Zusätze sind in einer Menge von 0 – 10 Gew-%, bevorzugt 0 – 5 Gew-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Granulate, vorhanden.

Als besonders bevorzugte Zusätze sind Pulver- oder Faser-cellulose sowie Aluminiumsilikate hervorzuheben. Diese sind in einer Menge von 0 – 10 Gew-%, bevorzugt 0 – 5 Gew-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Granulate, enthalten.

Die Granulate in den erfindungsgemässen Formulierungen können 3 – 15 Gew-% Wasser enthalten.

Eine bevorzugte erfindungsgemässe Formulierung ist dadurch gekennzeichnet, dass diese mindestens ein Granulat bestehend aus

- a) 4 bis 30 Gew-% mindestens einer wasserlöslichen Phthalocyaninverbindung,
- b) 12 bis 60 Gew-% mindestens eines anionischen Dispergators und/oder mindestens eines wasserlöslichen organischen Polymers
- c) 20 bis 75 Gew-% mindestens eines anorganischen Salzes und/oder einer niedermolekularen organischen Säure oder deren Salze

- d) 0 bis 5 Gew-% mindestens eines weiteren Zusatzstoffes und
 e) 3 bis 15 Gew-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates,
 enthält.

Eine mehr bevorzugte erfindungsgemässe Formulierung ist dadurch gekennzeichnet, dass diese mindestens ein Granulat bestehend aus

- a) 5 bis 20 Gew-% mindestens einer wasserlöslichen Phthalocyaninverbindung,
 b) 12 bis 55 Gew-% mindestens eines anionischen Dispergators und/oder
 mindestens eines wasserlöslichen organischen Polymers
 c) 25 bis 70 Gew-% mindestens eines anorganischen Salzes und/oder einer
 niedermolekularen organischen Säure oder deren Salze
 d) 0 bis 5 Gew-% mindestens einer Zeolith-Verbindung und gegebenenfalls
 weiteren Zusatzstoffen und
 e) 3 bis 15 Gew-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates,
 enthält.

Eine ebenfalls bevorzugte erfindungsgemässe Formulierung ist dadurch gekennzeichnet, dass diese mindestens ein Granulat bestehend aus

- a) 2 bis 50 Gew-% mindestens einer wasserlöslichen Phthalocyaninverbindung,
 der oben definierten Formel (2a), (3), (4), (5), (6) und/oder (7),
 und
 b) 10 bis 60 Gew-% mindestens eines anionischen Dispergators aus der Gruppe
 bestehend aus Kondensationsprodukten von Naphthalinsulfosäure mit Formaldehyd; Na-Salzen polymerisierter organischer
 Sulfosäuren; (Mono/DI-)Alkylnaphthalinsulfonaten; Poly-
 alkylerten polynuklearen Arylsulfonaten; Na-Salzen von
 polymerisierten Alkylbenzolsulfosäuren; Ligninsulfonaten; Ox-
 ligninsulfonaten und Kondensationsprodukten von Naphthalin-
 sulfosäure mit einem Polyoxymethyldiphenyl;
 und/oder mindestens eines wasserlöslichen organischen
 Polymers aus der Gruppe bestehend aus Carboxymethyl-
 cellulose; Polyacrylamide; Polyvinylalkohole; Polyvinyl-
 pyrrolidone; Gelatine; verseifte Polyvinylacetate; Copolymere
 aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Maltodextrine, Poly-
 asparaginsäure; Polyacrylate und Polymethacrylate, und

- c) 15 bis 75 Gew-% mindestens eines anorganischen Salzes und/oder einer niedermolekularen organischen Säure oder deren Salze aus der Gruppe bestehend aus Carbonaten; Bicarbonaten; Phosphaten; Polyphosphaten; Sulfaten; Silikaten; Sulfiten; Boraten; Halogeniden; Pyrophosphaten; aliphatischen Carbonsäuren mit einer Gesamtzahl von 1 bis 12 C-Atomen, welche gegebenenfalls durch Hydroxy und/oder Amino substituiert sind; Aminopolycarboxylaten; Phytaten; Phosphonate; Aminopolyphosphonate; Aminoalkylenpoly-(alkylenphosphonaten); Polyphosphonaten, Polycarboxylaten; wasserlöslichen Polysiloxane, und wasserlöslichen Salze, die in Waschmittel- und/oder Waschmittelzusatzformulierungen eingesetzt werden, und
- d) 0 bis 10 Gew-% mindestens eines weiteren Zusatzstoffes aus der Gruppe bestehend aus Netzmitteln; Desintegrationsmitteln; Füllmitteln, wasserunlöslichen oder wasserlöslichen Farbstoffen oder Pigmenten; Lösungs-beschleuniger; optischen Aufhellern; Aluminiumsilikaten; Talk; Kaolin; TiO_2 ; SiO_2 und Magnesiumtrisilikat, und
- e) 3 bis 15 Gew-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates, enthält.

Die Granulate in den erfindungsgemässen Formulierungen haben bevorzugt eine mittlere Korngrösse $< 500 \mu\text{m}$. Mehr bevorzugt beträgt die Korngrösse der Granulate 40 – 400 μm .

Die erfindungsgemässen Formulierungen können auch -je nach Zusammensetzung des erfindungsgemässen Granulates- als solche, als Zusatz in anderen Formulierungen oder in Kombination mit einer anderen Formulierung verwendet werden. Die bevorzugte Verwendung der erfindungsgemässen Formulierungen ist die Verwendung in einer Waschmittel oder in einem Waschmittelzusatz. z.B. Vor- und/oder Nachbehandlungsmittel, Fleckensalz, Waschkraftverstärker, Weichspüler, Bleichmittel oder UV-Schutz-Verstärker.

Die erfindungsgemässen Formulierungen werden insbesondere als Zusatz in einer Waschmittelformulierung verwendet. Diese Waschmittelformulierung kann in fester, flüssiger, gelartige oder pastöse Form vorliegen, beispielsweise als flüssiges, nichtwässriges

Waschmittel, enthaltend nicht mehr als 5, vorzugsweise 0 - 1 Gew.-% Wasser, und als Basis eine Suspension einer Buildersubstanz in einem nichtionischen Tensid haben, z. B. wie in der GB-A-2,158,454 beschrieben.

Die erfindungsgemässe Formulierung kann auch als Pulver, (Super)Kompaktpulver, als ein- oder mehrschichtige Tablette (Tabs), als Waschmittel-Bars, Waschmittel-Blocks, Waschmittel-Sheets, als Waschmittel-Pasten, Waschmittelgele, als Pulver, Pasten, Gele oder Flüssigkeiten, die in Kapseln oder in Beuteln (sachets) verwendet werden, vorliegen.

Vorzugsweise liegt die Waschmittel jedoch als nicht wässrige Formulierung, Pulver, Tabs oder Granulat vor.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demnach ebenfalls Waschmittelformulierungen
enthaltend

- I) 5 - 70 % A) mindestens eines anionischen Tensides und/oder B)
mindestens eines nichtionischen Tensids, bezogen auf das
Gesamtgewicht der Waschmittelformulierung
- II) 5 - 60 % C) mindestens einer Buildersubstanz, bezogen auf das
Gesamtgewicht der Waschmittelformulierung
- III) 0 - 30 % D) mindestens ein Peroxides und gegebenenfalls mindestens
eines Aktivator, bezogen auf das Gesamtgewicht der
Waschmittelformulierung und
- IV) 0,001 - 1 % E) mindestens eines Granulates, welches
- a) 2 bis 50 Gew-% mindestens einer wasserlöslichen Phthalocyaninverbindung,
bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates,
- b) 10 bis 60 Gew-% mindestens eines anionischen Dispergators und/oder
mindestens eines wasserlöslichen organischen Polymers,
bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates,
- c) 15 bis 75 Gew-% mindestens eines anorganischen Salzes und/oder einer
niedermolekularen organischen Säure oder deren Salze,
bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates,
- d) 0 bis 10 Gew-% mindestens eines weiteren Zusatzstoffes, bezogen auf das
Gesamtgewicht des Granulates, und
- e) 3 bis 15 Gew-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates
enthält,
- V) 0 - 60 % F) mindestens ein weiterer Zusatz, und

VI) 0 – 5 % G) Wasser.

Die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten I) – VI) in einer Formulierung beträgt immer 100 %.

Für das Granulat E) gelten alle vorher genannten Bevorzugungen.

Das anionische Tensid A) kann z. B. ein Sulfat-, Sulfonat- oder Carboxylat-Tensid oder eine Mischung aus diesen sein. Bevorzugte Sulfate sind solche mit 12 - 22 C-Atomen im Alkylrest, gegebenenfalls in Kombination mit Alkylethoxysulfaten, deren Alkylrest 10 - 20 C-Atome besitzt. Bevorzugte Sulfonate sind z.B. Alkylbenzolsulfonate mit 9 - 15 C-Atomen im Alkylrest und/oder Alkyl-naphthalinsulfonate mit 8 - 16 C-Atomen im jeweiligen Alkylrest. Das Kation bei den anionischen Tensiden ist vorzugsweise ein Alkalimetallkation, insbesondere Natrium. Bevorzugte Carboxylate sind Alkalimetallsarcosinate der Formel $R-CO-N(R^1)-CH_2COOM^1$, worin R Alkyl oder Alkenyl mit 8 - 18 C-Atomen im Alkyl- oder Alkenylrest, R^1 C₁-C₄-alkyl und M¹ ein Alkalimetall bedeutet.

Das nichtionische Tensid B) kann z.B. ein Kondensationsprodukt von 3 - 8 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol primärem Alkohol, der 9 - 15 C-Atome besitzt, sein.

Als Buildersubstanz C) kommen z. B. Alkalimetallphosphate, insbesondere Tripolyphosphate, Karbonate oder Bikarbonate, insbesondere deren Natriumsalze, Silikate, Aluminiumsilikate, Polycarboxylate, Polycarbonsäuren, organische Phosphonate, Aminoalkylenpoly-(alkylenphosphonate) oder Mischungen dieser Verbindungen in Betracht. Besonders geeignete Silikate sind Natriumsalze von kristallinen Schichtsilikaten der Formel $NaHSi_tO_{2t+1} \cdot pH_2O$ oder $Na_2Si_tO_{2t+1} \cdot pH_2O$, worin t eine Zahl zwischen 1.9 und 4 und p eine Zahl zwischen 0 und 20 ist. Von den Aluminiumsilikaten sind die kommerziell unter den Namen Zeolith A, B, X und HS erhältlichen bevorzugt, sowie Mischungen, enthaltend zwei oder mehrerer dieser Komponenten.

Bevorzugt unter den Polycarboxylaten sind die Polyhydroxycarboxylate, insbesondere Citrate, und Acrylate sowie deren Copolymere mit Maleinsäureanhydrid. Bevorzugte Polycarbonsäuren sind Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure sowie Ethylendiamindisuccinat sowohl in racemischer Form als auch die enantiomerenreine S,S-Form. Besonders geeignete Phosphonate oder Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonate) sind

Alkalimetallsalze der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Nitrilotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure und Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure.

Als Peroxidkomponente D) kommen z. B. die in der Literatur bekannten und im Markt erhältlichen organischen und anorganischen Peroxide in Frage, die Textilmaterialien bei üblichen Waschttemperaturen, beispielsweise bei 10 bis 95°C bleichen. Bei den organischen Peroxiden handelt es sich beispielsweise um Mono- oder Polyperoxide, insbesondere um organische Persäuren oder deren Salze, wie Phthalimido-peroxycaprinsäure, Peroxybenzoesäure, Diperoxydodecandisäure, Diperoxy-nonandisäure, Diperoxydecanedisäure, Diperoxyphthalsäure oder deren Salze. Vorzugsweise verwendet man jedoch anorganische Peroxide, wie z.B. Persulfate, Parborate, Percarbonate und oder Persilikate. Man kann selbstverständlich auch Mischungen aus anorganischen und/oder organischen Peroxiden verwenden. Die Peroxide können in unterschiedlichen Kristallformen und mit unterschiedlichem Wassergehalt vorliegen und sie können auch zusammen mit anderen anorganischen oder organischen Verbindungen eingesetzt werden, um ihre Lagerstabilität zu verbessern. Die Zugabe der Peroxide zu dem Waschmittel erfolgt vorzugsweise durch Mischen der Komponenten, z.B. mit Hilfe eines Schnecken-dosiersystems und/oder eines Fließbettmischers.

Die Waschmittel können zusätzlich zu der erfindungsgemässen Kombination einen oder mehrere optische Aufheller enthalten, beispielsweise aus der Klasse Bis-triazinylamino-stilben-disulfonsäure, Bis-triazolyl-stilben-disulfonsäure, Bis-styryl-biphenyl oder Bis-benzofuranyl-biphenyl, ein Bis-benzoxalylderivat, Bis-benzimidazolyl-derivat, Cumarinderivat oder ein Pyrazolinderivat.

Ferner können die Waschmittel Suspendiermittel für Schmutz, z.B. Natriumcarboxymethylcellulose, pH-Regulatoren, z. B. Alkali oder Erdalkalimetallsilikate, Schaumregulatoren, z.B. Seife, Salze zur Regelung der Sprühtrocknung und der Granuliereigenschaften, z.B. Natriumsulfat, Duftstoffe sowie gegebenenfalls, Antistatica und Weichspüler, Enzyme, wie Amylase, Bleichmittel, Pigmente und/oder Nuanciermittel enthalten. Diese Bestandteile müssen selbstverständlich stabil gegenüber dem eingesetzten Bleichmittel sein.

Weitere bevorzugte Zusätze zu den erfindungsgemässen Waschmitteln sind Polymere, die Anschmutzungen beim Waschen von Textilien durch in der Waschlösung befindliche

Farbstoffe, die sich unter Waschbedingungen von den Textilien abgelöst haben, verhindern. Vorzugsweise handelt es sich um Polyvinylpyrrolidone, die gegebenenfalls durch Einbau von anionischen oder kationischen Substituenten modifiziert sind, insbesondere um solche mit einem Molekulargewicht im Bereich von 5000 bis 60000, vor allem von 10000 bis 50000. Diese Polymere werden vorzugsweise in einer Menge von 0.05 bis 5 Gew-%, vor allem 0.2 bis 1.7 Gew-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels, eingesetzt.

Zusätzlich können die erfindungsgemässen Waschmittel noch sog. Perborat-Aktivatoren, wie z.B. TAED oder TAGU enthalten. Bevorzugt ist TAED, das vorzugsweise in einer Menge von 0.05 bis 5 Gew-%, vor allem 0.2 bis 1.7 Gew-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Waschmittels, eingesetzt wird.

Die Prozente der Komponenten I) – VI) der nachfolgenden Waschmittelformulierungen beziehen sich immer auf das Gesamtgewicht der Waschmittelformulierung.

Eine bevorzugte erfindungsgemässe Waschmittelformulierung besteht aus

- I) 5 - 70 % A) mindestens eines anionischen Tensids aus der Gruppe bestehend aus Alkylbenzolsulfonaten mit 9 - 15 C-Atomen im Alkylrest; Alkyl-naphthalinsulfonaten mit 8 - 16 C-Atomen im jeweiligen Alkylrest; Alkylbenzolsulfonaten mit 9 - 15 C-Atomen im Alkylrest; Alkyl-naphthalinsulfonaten mit 8 - 16 C-Atomen im jeweiligen Alkylrest oder Alkalimetallärcosinaten der Formel $R-CO-N(R_1)-CH_2COOM_1$,
 worin R Alkyl oder Alkenyl mit 8 - 18 C-Atomen im Alkyl- oder Alkenylrest,
 R_1 C₁-C₄-alkyl und
 M_1 ein Alkalimetall bedeutet und/oder
- B) mindestens einem nichtionischen Tensid aus der Gruppe bestehend aus einem Kondensationsprodukt von 3 - 8 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol primärem Alkohol, der 9 - 15 C-Atome besitzt,
- II) 5 - 60 % C) einer Buildersubstanz aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallphosphaten; Karbonaten; Bikarbonaten, Silikaten; Aluminiumsilikaten; Polycarboxylaten; Polycarbon-

- säuren; organischen Phosphonaten oder Aminoalkylenpoly-(alkylenphosphonate), und
- III) 0 - 30 % D) eines Peroxids aus der Gruppe bestehend aus organischen Mono- oder Polyperoxiden; organischen Persäuren oder deren Salzen; Persulfaten; Perboraten; Percarbonaten Persilikaten,
- IV) 0,001 - 1 % E) eines Granulates, welches
- a) 2 bis 50 Gew-% mindestens eine wasserlösliche Phthalocyaninverbindung, der oben definierten Formel (2a), (3), (4), (5), (6) und/oder (7), und
 - b) 10 bis 60 Gew-% mindestens einen anionischen Dispergator aus der Gruppe bestehend aus Kondensationsprodukten von Naphthalinsulfosäure mit Formaldehyd; Na-Salzen polymerisierter organischer Sulfosäuren; (Mono/Di-)Alkylnaphthalinsulfonaten; Polyalkylierten polynuklearen Arylsulfonaten; Na-Salzen von polymerisierten Alkybenzolsulfosäuren; Ligninsulfonaten; Oxiligninsulfonaten und Kondensationsprodukten von Naphthalinsulfosäure mit einem Polychlormethyldiphenyl; und/oder mindestens ein wasserlösliches organisches Polymer aus der Gruppe bestehend aus Carboxymethylcellulose; Polyacrylamide; Polyvinylalkohole; Polyvinylpyrrolidone; Gelatine; verseifte Polyvinylacetate; Copolymere aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Maltodextrine, Polyasparaginsäure; Polyaorylate und Polymethaorylate, und
 - c) 15 bis 75 Gew-% mindestens ein anorganisches Salz und/oder eine niedermolekulare organische Säure oder deren Salze aus der Gruppe bestehend aus Carbonaten; Bicarbonaten; Phosphaten; Polyphosphaten; Sulfaten; Silikaten; Sulfiten; Boraten; Halogeniden; Pyrophosphaten; aliphatischen Carbonsäuren mit einer Gesamtzahl von 1 bis 12 C-Atomen, welche gegebenenfalls durch Hydroxy und/oder Amino substituiert sind; Aminopolycarboxylaten; Phytaten; Phosphonate; Aminopolyphosphonate; Aminoalkylenpoly(alkylen-phosphonaten); Polyphosphonaten, Polycarboxylaten; wasserlöslichen Polysiloxane, und wasserlöslichen Salze, die in Waschmittel-

und/oder Waschmittelzusatzformulierungen eingesetzt werden, und

- d) 0 bis 10 Gew-% mindestens einen weiteren Zusatzstoff aus der Gruppe bestehend aus Netzmitteln; Desintegrationsmitteln; Füllmitteln, wasserunlöslichen oder wasserlöslichen Farbstoffen oder Pigmenten; Lösungs-beschleuniger; optischen Aufhellern; Aluminiumsilikaten; Talk; Kaolin; TiO_2 ; SiO_2 und Magnesiumtrisilikat, und
- e) 3 bis 15 Gew-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates, enthält,
- V) 0 – 60 % F) weiterer Zusätze aus der Gruppe bestehend aus optischen Aufhellern; Suspendiermittel für Schmutz; pH-Regulatoren; Schaumregulatoren; Salze zur Regelung der Sprühtrocknung und der Granuliereigenschaften; Duftstoffe; Antistatika; Weichspüler; Enzyme; Bleichmittel; Pigmente; Nuanciermittel; Polymere, die Anschmutzungen beim Waschen von Textilien durch in der Waschlösung befindliche Farbstoffe, die sich unter Waschbedingungen von den Textilien abgelöst haben, verhindern; und Perborat-Aktivatoren, und
- VI) 0 – 5 % G) Wasser.

Die Herstellung der Granulate E) erfolgt z.B. auf folgende Weise:

Man stellt zunächst eine wässrige Lösung der Phthalocyaninverbindung her, versetzt diese mit mindestens einem Dispergator und/oder mindestens einem Polymer und mindestens einem Salz und/oder mindestens einer niedermolekularen organischen Säure oder ihrem Salz und gegebenenfalls weiteren Zusätzen und rührt, gegebenenfalls unter Erwärmen, solange, bis eine homogene Lösung (bzw. eine verdünnte Suspension im Falle der Verwendung von wasserunlöslichen Zusätzen) erhalten wird. Der Feststoffgehalt der erhaltenen Lösung sollte vorzugsweise mindestens 15 Gew-%, vor allem 20 – 45 Gew-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung betragen. Die Viskosität der Lösung liegt bevorzugt unter 600 mPas. Die Phthalocyaninverbindung liegt im Slurry bevorzugt in gelöster Form vor.

Dieser wässrigen Lösung (oder Suspension) der Phthalocyaninverbindung wird dann in einem Trocknungsschritt bis auf eine Restmenge sämtliches Wasser entzogen, wobei gleichzeitig Feststoffpartikel (Granulate) gebildet werden. Zur Herstellung der Granulate aus

der wässrigen Lösung sind bekannte Verfahren geeignet. Prinzipiell eignen sich sowohl Verfahren mit einer kontinuierlichen als auch mit einer diskontinuierlichen Prozessführung. Bevorzugt werden kontinuierlich arbeitende Prozesse, insbesondere Sprühtrocknungs- und Wirbelschicht-Granulationsverfahren angewendet.

Geeignet sind insbesondere Sprühtrocknungsverfahren, in denen die Wirkstofflösung in eine Kammer mit zirkulierender heisser Luft versprüht wird. Die Atomisierung der Lösung erfolgt mit 1-Stoff- bzw. 2-Stoffdüsen oder durch den Dralleffekt einer schnell rotierenden Scheibe. Das Sprühtrocknungsverfahren kann zur Vergrösserung der Partikelgrösse mit einer zusätzlichen Agglomeration der Flüssigkeitspartikel mit festen Keimen in einem in der Kammer integrierten Wirbelbett kombiniert werden (sog. Fluid-Spray). Die aus einem konventionellen Sprühtrocknungsverfahren entstandenen Feinpartikel ($<100\mu\text{m}$) können gegebenenfalls nach dem Abtrennen aus dem Abluftgasstrom ohne weitere Behandlung als Keime direkt in den Sprühkegel des Atomisators des Sprühtrockners zur Agglomeration mit den Flüssigkeitstropfen des Wirkstoffes zugeführt werden. Den Lösungen, enthaltend Phthalocyaninverbindung, Dispergator und/oder organisches Polymer, Salz und eventuell weitere Zusätze, lässt sich das Wasser während des Granulationsschrittes rasch entziehen, und ein Agglomerieren der sich im Sprühkegel bildenden Tropfen bzw. Tropfen mit Feststoffpartikeln ist ausdrücklich beabsichtigt. Agglomerationsverfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Granulate werden bevorzugt eingesetzt, da solche Verfahren üblicherweise ein höheres Schüttgewicht erzielen und damit die Granulate besser mit Waschmittelformulierungen kompatibel sind.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass zur Herstellung der Granulate Phthalocyaninlösungen verwendet werden, die durch Membrantrennverfahren gereinigt worden sind.

Falls erforderlich, werden die im Sprühtrockner gebildeten Granulate in einem kontinuierlich arbeitenden Verfahren, z.B. durch einen Siebungsvorgang abgetrennt. Die Feinanteile und das Überkorn werden im Verfahren entweder direkt (ohne Zwischenlösen) rezykliert oder in der flüssigen Wirkstoffformulierung gelöst und anschliessend nochmals granuliert.

Der Restwassergehalt der Granulate E) kann 3 – 15 Gew-% betragen.

Die Granulate sind abriebfest, staubarm, rieselfähig und gut dosierbar. Sie zeichnen sich insbesondere durch eine sehr schnelle Löslichkeit in Wasser aus.

Die Granulate E) haben bevorzugt eine Dichte im Bereich 500 – 900g/l, sind rasch im Wasser löslich und schwimmen nicht auf der Oberfläche der Waschmittellösung. Sie können in der gewünschten Konzentration der Phthalocyaninverbindung direkt der Waschmittelformulierung zugesetzt werden.

Die Granulate E) in den erfindungsgemässen Formulierungen haben bevorzugt eine mittlere Korngrösse <500µm. Mehr bevorzugt beträgt die Korngrösse der Granulate 40 – 400µm.

Der Gehalt an erfindungsgemässen Granulaten E) in den erfindungsgemässen Formulierungen beträgt 0.001 – 1 Gew.-%, bevorzugt 0.001 – 0.05 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0.003 – 0.03 Gew.-%

Die erfindungsgemässe Waschmittelformulierung kann auf allgemein bekannte Weise hergestellt werden.

Eine Formulierung in Pulverform kann z.B. hergestellt werden, indem man zunächst ein Ausgangspulver herstellt durch Sprühtrocknen einer wässrigen Anschlammung, enthaltend alle vorstehend aufgeführten Komponenten ausser den Komponenten D) und E), und anschliessend die trockenen Komponenten D) und E) zugebt und alles miteinander vermischt. Es ist ausserdem möglich, von einer wässrigen Anschlammung auszugehen, die zwar die Komponenten A) und C), die Komponente B) aber nicht oder nur teilweise enthält. Die Anschlammung wird sprühtrocknet, dann die Komponente E) mit der Komponente B) vermischt und zugesetzt und anschliessend wird die Komponente D) trocken zugemischt. Vorzugsweise werden die Komponenten in solchen Mengen miteinander vermischt, dass man ein festes Kompaktwaschmittel als Granulat erhält mit einem spezifischen Gewicht von mindestens 500g/l.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Herstellung des Waschmittels in drei Stufen durchgeführt. In der ersten Stufe wird eine Mischung aus anionischem Tensid, (und gegebenenfalls einem kleinen Anteil nichtionischem Tensid) und Buildersubstanz hergestellt. In der zweiten Stufe wird diese Mischung mit der Hauptmenge nichtionischen Tensids besprüht und in der dritten Stufe werden dann Peroxid, gegebenenfalls Katalysator und das erfindungsgemässe Granulat zugegeben. Dieses Verfahren wird üblicherweise in einem Fließbett durchgeführt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die einzelnen Stufen nicht vollständig getrennt ausgeführt, so dass eine gewisse Überlappung

zwischen ihnen auftritt. Dieses Verfahren wird üblicherweise in einem Extruder durchgeführt, um Granulate in Form von "Megaparts" zu erhalten.

Alternativ dazu können die erfindungsgemässen Granulate zur Zudosierung in ein Waschmittel über einen post-dosing Schritt mit anderen Waschmittelkomponenten, wie Phosphaten, Zeolithen, Aufhellern oder Enzymen, gemischt werden.

Eine derartige Mischung zum post-dosing der Granulate zeichnet sich durch eine homogene Verteilung der erfindungsgemässen Granulate in der Mischung aus und kann zum Beispiel aus 5 – 50% der Granulate und 95 – 50% Natrium-Tripolyphosphat bestehen. Soll der dunkle Aspekt der Granulate im Waschmittel unterdrückt werden, dann lässt sich dies z. B. durch Einbettung des Granulats in einen Tropfen aus einer weisslichen, schmelzbaren Substanz ("wasserlösliches Wachs") erreichen oder bevorzugt durch Umhüllen des Granulats durch eine Schmelze, bestehend z. B. aus einem wasserlöslichen Wachs, so wie es in der EP-B-0323 407 B1 beschrieben ist, wobei der Schmelze ein weisser Feststoff (z.B. Titandioxyd) zugesetzt wird, um den Maskierungseffekt der Hülle zu verstärken.

Einen weiteren Bestandteil der vorliegenden Erfindung betrifft neue Granulate E), welche

- a) 2 bis 50 Gew-% mindestens einer wasserlöslichen Phthalocyaninverbindung, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates,
- b) 10 bis 60 Gew-% mindestens eines anionischen Dispergators und/oder mindestens eines wasserlöslichen organischen Polymers, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates,
- c) 15 bis 75 Gew-% mindestens eines anorganischen Salzes und/oder einer niedermolekularen organischen Säure oder deren Salze, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates,
- d) 0 bis 10 Gew-% mindestens eines weiteren Zusatzstoffes, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates, und
- e) 3 bis 15 Gew-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates enthalten,

mit der Bedingung, dass sie kein ethoxyliertes Stearyldiphenyloxyethyldiethyltriämin enthalten.

Für die neuen erfindungsgemässen Granulate E) gelten alle vorher genannten Bevorzugungen.

Einen weiteren Bestandteil der vorliegenden Erfindung betrifft neue bevorzugte Granulate E), welche

- a) 4 bis 30 Gew-% mindestens einer wasserlöslichen Phthalocyaninverbindung,
- b) 12 bis 60 Gew-% mindestens eines anionischen Dispergators und/oder mindestens eines wasserlöslichen organischen Polymers
- c) 20 bis 75 Gew-% mindestens eines anorganischen Salzes und/oder einer niedermolekularen organischen Säure oder deren Salze
- d) 0 bis 5 Gew-% mindestens eines weiteren Zusatzstoffes und
- e) 3 bis 15 Gew-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates,

enthalten,

mit der Bedingung, dass sie kein ethoxyliertes Stearyldiphenyloxyethyldiethyltriämin enthalten.

Einen weiteren Bestandteil der vorliegenden Erfindung betrifft neue mehr bevorzugte Granulate E), welche

- a) 5 bis 20 Gew-% mindestens einer wasserlöslichen Phthalocyaninverbindung,
- b) 12 bis 55 Gew-% mindestens eines anionischen Dispergators und/oder mindestens eines wasserlöslichen organischen Polymers
- c) 25 bis 70 Gew-% mindestens eines anorganischen Salzes und/oder einer niedermolekularen organischen Säure oder deren Salze
- d) 0 bis 5 Gew-% mindestens einer Zeolith-Verbindung und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen und
- e) 3 bis 15 Gew-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates,

enthalten,

mit der Bedingung, dass sie kein ethoxyliertes Stearyldiphenyloxyethyldiethyltriämin enthalten.

Einen weiteren Bestandteil der vorliegenden Erfindung betrifft neue ebenfalls mehr bevorzugte Granulate E), welche

- a) 2 bis 50 Gew-% mindestens einer wasserlöslichen Phthalocyaninverbindung, der oben definierten Formel (2a), (3), (4), (5), (6) und/oder (7), und
- b) 10 bis 60 Gew-% mindestens eines anionischen Dispergators aus der Gruppe bestehend aus Kondensationsprodukten von Naphthalinsulfosäure mit Formaldehyd; Na-Salzen polymerisierter organischer

Sulfosäuren; (Mono/Di-)Alkyl-naphthalinsulfonaten; Polyalkylierten polynuklearen Arylsulfonaten; Na-Salzen von polymerisierten Alkylbenzolsulfosäuren; Ligninsulfonaten; Oxiligninsulfonaten und Kondensationsprodukten von Naphthalinsulfosäure mit einem Polychlormethyldiphenyl;

und/oder mindestens eines wasserlöslichen organischen Polymers aus der Gruppe bestehend aus Carboxymethylcellulose; Polyacrylamide; Polyvinylalkohole; Polyvinylpyrrolidone; Gelatine; verseifte Polyvinylacetate; Copolymere aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Maltodextrine, Polyasparaginsäure; Polyacrylate und Polymethacrylate, und

- c) 15 bis 75 Gew-% mindestens eines anorganischen Salzes und/oder einer niedermolekularen organischen Säure oder deren Salze aus der Gruppe bestehend aus Carbonaten; Bicarbonaten; Phosphaten; Polyphosphaten; Sulfaten; Silikaten; Sulfiten; Boraten; Halogeniden; Pyrophosphaten; aliphatischen Carbonsäuren mit einer Gesamtzahl von 1 bis 12 C-Atomen, welche gegebenenfalls durch Hydroxy und/oder Amino substituiert sind; Aminopolycarboxylaten; Phytaten; Phosphonate; Aminopolyposphonate; Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonaten); Polyphosphonaten, Polycarboxylaten; wasserlöslichen Polysiloxane, und wasserlöslichen Salze, die in Waschmittel- und/oder Waschmittelzusatzformulierungen eingesetzt werden, und

- d) 0 bis 10 Gew-% mindestens eines weiteren Zusatzstoffes aus der Gruppe bestehend aus Netzmitteln; Desintegrationsmitteln; Füllmitteln, wasserunlöslichen oder wasserlöslichen Farbstoffen oder Pigmenten; Lösungs-beschleuniger; optischen Aufhellern; Aluminiumsilikaten; Talk; Kaolin; TiO_2 ; SiO_2 und Magnesiumtrisilikat, und

- e) 3 bis 15 Gew-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates, enthalten,
mit der Bedingung, dass sie kein ethoxyliertes Stearyldiphenyloxyethyldiethyltriämin enthalten.

Bevorzugte Granulate sind wie oben definiert, mit der Bedingung, dass sie nicht umhüllt sind und eine im wesentlichen homogene Verteilung der Inhaltsstoffe aufweisen.

Für die Bestandteile a) – e) des neuen erfindungsgemässen Granulats gelten alle Bevorzugungen, wie oben für das Granulat E) in der erfindungsgemässen Waschmittelformulierung beschrieben.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Dazu werden zum einen Zusammensetzungen und Herstellung von Lösungen enthaltend die Phthalocyaninverbindungen beschrieben und zum anderen dargestellt, wie durch verschiedene Technologien diese Lösungen zur Herstellung der erfindungsgemässen Granulate weiter verarbeitet werden. Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, falls nicht anders angegeben. Die Temperatur ist, falls nicht anders angegeben, in Grad Celsius.

Zusammensetzung und Herstellung von Lösungen von Phthalocyaninverbindungen:

Beispiel 1:

564g einer durch Membrantrennverfahren von organischen Nebenprodukten gereinigten wässrigen Lösung einer Aluminiumphthalocyaninverbindung mit einem Feststoffgehalt von 19.5 Gew-% werden in einem Becherglas vorgelegt. Zu dieser Lösung werden 1857g einer wässrigen Lösung, enthaltend 541g eines anionischen Dispergators (Kondensat aus Naphthalinsulfosäure und Formaldehyd) und 270g Natriumsulfat zugefügt. Die wässrige Lösung wird durch Rühren bei 25°C während 1 Stunde homogenisiert. Man erhält eine Lösung mit einem Feststoffgehalt von 38%, wobei der Anteil am Gelösten 12 Gew-% für die Phthalocyaninverbindung, 59 Gew-% für Dispergator/Polymer und 29 Gew-% für das Salz beträgt.

Beispiele 2 - 11:

Nach dem gleichen Verfahren werden folgende Lösungen von Phthalocyaninverbindungen hergestellt. Die eingesetzten Phthalocyaninlösungen wurden durch Membrantrennverfahren von organischen Nebenprodukten gereinigt. Bei der Verwendung von Zeolith oder Cellulose als Zusatz können diese in die wässrige Lösung aus Phthalocyaninverbindung, Dispergator/Polymer und Salz suspendiert werden. In der Tabelle 1 sind der Feststoffgehalt

sowie die prozentualen Anteile der jeweiligen Komponenten am gelösten Feststoff angegeben

Tabelle 1: Bsp. 2 - 11

Beispiel	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
a) Phthalocyaninverbindung										
Aluminiumphthalocyanin	11		10	5	3	5	8	11		7
Zinkphthalocyanin		12	8	2.4	12	10	8		10	3
b) Dispergator/Polymer										
Na-Salz polymerisierter Alkylnaphthalinsulfosäure			25							
Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit Naphthalinsulfosäure	13				52			16	39	
Oxyligninsulfonat, Na-Salz										
Alkylnaphthalinsulfosäure, Na-Salz				31						
Dinaphthylmethansulfosäure, Na-Salz										
Na-ligninsulfonat			23	31						
methylenverknüpftes Kondensationsprodukt von Arylsulfosäuren und Hydroxyarylsulfosäuren		9	2			17	13	12		51
Maltodextrin	14	4				6				
c) Salz/Säure										
Natriumsulfat	49	45		30	32	38	71	61	45	39
Natriumcarbonat			11							
Natriumcitrat		30				18				
Natriumphosphat			12			8				
Polyphosphat, Na-Salz	13				1				6	
Natriumchlorid			9							
d) Zusätze										
Faserzellose				0.6						
Feststoffgehalt der Lösungen (Gew.-%)	28	24	30	33	32	31	23	25	27	33

Beispiel 12:

560g einer durch Membrantrennverfahren von organischen Nebenprodukten gereinigten wässrigen Lösung einer Zinkphthalocyaninverbindung mit einem Feststoffgehalt von 12,5 Gew-% werden in einem Becherglas vorgelegt und auf 40°C erwärmt. In die erwärmte Lösung wird eine Lösung von 160g eines trockenen pulverigen anionischen Dispergators (Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit Naphthalinsulfosäure) und 50g eines Maltodextrins in 1613g Wasser zugegeben. Danach werden portionenweise 300g Natriumsulfat, 160g Natriumcitrat und 100g Natriumtripolyphosphat in die Lösung eingetragen und schliesslich 200g einer zuvor bereiteten wässrigen Polyasparaginsäurelösung (Feststoffgehalt: 20 Gew-%) zugefügt. Die erhaltene Lösung besitzt einen Feststoffgehalt von 28% und wird bei 40°C bis zur vollständigen Lösung der Feststoffe weiter gerührt. Die Anteile der Phthalocyaninverbindung, des Dispergator/Polymers und der Salze betragen 8 Gew-%, 28 Gew-% und 64 Gew-% in dieser Reihenfolge.

Beispiele 13 bis 22:

Nach dem gleichen Verfahren werden Lösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt. Die eingesetzten Phthalocyaninlösungen wurden durch Membrantrennverfahren von organischen Nebenprodukten gereinigt. Bei der Verwendung von Zeolith oder Cellulose als Zusatz können diese in die wässrige Lösung aus Phthalocyaninverbindung, Dispergator/Polymer und Salz suspendiert werden. In der nachfolgenden Tabelle 2 ist der prozentuale Anteil (Gew-%) der jeweiligen Komponenten am Feststoffgehalt angegeben.

Tabelle 2: Bsp. 13 - 22

Beispiel	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
a) Phthalocyaninverbindung										
Aluminiumphthalocyanin	11	6	4		13	5	6	4	5	2
Zinkphthalocyanin	10	3	14	15		6		5	4.2	9
b) Dispergator/Polymer										
Na-Salz polymerisierter Alkylnaphthalinsulfosäure							16			
Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit Naphthalinsulfosäure		50			14		27		50	
Oxyligninsulfonat, Na-Salz								16		
Alkylnaphthalinsulfosäure, Na-Salz								12		7.4
Na-ligninsulfonat	23									
Dinaphthylmethansulfosäure, Na-Salz						1		5		
methylenverknüpftes Kondensations- produkt von Arylsulfosäuren und Hydroxyarylsulfosäuren	25			14		10			8.8	30
Maltodextrin				9	10		11			
Polyasparaginsäure			12	2		4				
Polyvinylalkohol								3		
Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymer							1			
Carboxymethylcellulose					2					
Polyacrylat	3									
Polyacrylamid								1		
Gelatine							2			
c) Salz/Säure										
Natriumsulfat	18	37	70	36	35	74	19	15	29	45
Natriumcitrat	6			16	18			20		5.5
Natriumphosphat		4					8			
Polyphosphat, Na-Salz	1			8	10			4		
Natriumchlorid	3						10	15		
d) Zusätze										
Zeolith									3	1.1
Feststoffgehalt der Lösungen (Gew.-%)	35	32	22	24	25	23	30	24	28	26

Beispiele 23 – 70**Herstellung der Granulate aus den Lösungen der Bsp. 1 – 22**

Die Herstellung der erfindungsgemässen Granulate erfolgt wie bereits erwähnt dadurch, dass den oben bereiteten Lösungen über einen Trocknungsschritt sämtliches Wasser bis auf die Restfeuchte entzogen wird. Bereits durch einfaches Eintrocknen der Lösungen in einem Vakuumschrank und Zerkleinern des erhaltenen Feststoffes in einem Mixer, gefolgt von einer Siebung, können Partikel mit sehr gutem Löseverhalten gewonnen werden. Bevorzugte Verfahren führen zu Granulaten durch Trocknung und gleichzeitige Granulierung in einem Sprühtrockner, einem Scheibenturm, einem Bench Fluidized Spray Dryer oder in einem Wirbelschichtgranulator. Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken.

Beispiel 23:

Die in Beispiel 1 hergestellte Lösung bestehend aus Phthalocyaninverbindung, Salz und Dispergator wird in einem Sprühtrockner, ausgestattet mit einer 1-Stoffdüse, sprühgetrocknet. Die Zulufttemperatur beträgt 190°C bei einer Ablufttemperatur von 105°C. Man erhält als Produkt ein fließfähiges Granulat mit einer mittleren Korngröße von 70µm und einem Schüttgewicht von 520 g/l bei einem Restwassergehalt von 6 Gew-%. Das derart hergestellte Granulat enthält 11 Gew-% der Aluminiumphthalocyaninverbindung, 56 Gew-% Dispergator und 27 Gew-% Salz.

Beispiele 24 – 33:

Nach dem gleichen Verfahren wie im Beispiel 23 werden aus einigen der Lösungen, die in den Beispielen 2 – 22 beschrieben sind, durch Sprühtrocknung Granulate hergestellt, deren Zusammensetzungen in Tabelle 3 angegeben sind. Die Granulate sind rieselfähig bei einem mittleren Korndurchmesser im Bereich von 50 – 80µm und weisen ein Schüttgewicht von 500 – 550g/l auf.

Tabelle 3: Bsp. 24 – 33

Bsp.	Lösung aus Bsp.	a) Phthalocya- nin, Gew-%	b) Disp./Pol, Gew-%	c) Salz/ Sre. Gew-%	d) Zusatz Gew-%	Wasser Gew.-%
24	2	10	25	58	–	7
25	5	7	55	32	1	5
26	6	14	48	30	–	8
27	8	15	12	65	–	8
28	10	10	37	49	–	4
29	11	9	47	36	–	8
30	13	20	48	26	–	6
31	17	12	24	57	–	7
32	19	6	53	34	–	7
33	21	9	55	27	3	6

Beispiel 34:

Die Herstellung der Granulate erfolgt aus den in den Beispielen 1 – 22 beschriebenen Lösungen durch Sprühtrocknung. Im Unterschied zum Verfahren aus den Beispielen 23 – 33 wird der während des Trocknungsprozesses entstehende Feinanteil kontinuierlich aus dem Abluftstrom abgetrennt und direkt über einen Gasstrom in den Sprühkegel des Düsenturms geleitet. Die dadurch erzeugten Granulate sind deutlich gröber und auch dichter als die aus den Beispielen 23 – 33 und weisen einen deutlich verringerten Feinanteil auf (weniger als 5% Kornanteil unter 20µm). Die mittlere Korngröße liegt um 110 µm bei einem Schüttgewicht von 540 – 580 g/l.

Beispiel 35:

Die in Beispiel 3 hergestellte Lösung bestehend aus Phthalocyaninverbindung, Polymer, Salz und Dispergator wird in einem Trocknungsturm, ausgestattet mit einem Scheibenzerstäuber, sprühgetrocknet. Die Zulufttemperatur beträgt 205°C bei einer Ablufttemperatur von 102°C. Man erhält als Produkt ein fließfähiges Granulat mit einer mittleren Korngröße von 65µm und einem Schüttgewicht von 510g/l bei einem Restwassergehalt von 7 Gew.-%. Das derart hergestellte Granulat enthält 12 Gew.-% des Dispergator/Polymers, 70 Gew.-% Salz und 11 Gew.-% der Zinkphthalocyaninverbindung.

Beispiele 36 - 43:

Nach dem gleichen Verfahren wie im Beispiel 35 werden aus einigen der Lösungen, die in den Beispielen 1 – 22 beschrieben sind, durch Sprühtrocknung in einem Scheibenturm Granulate hergestellt. Die Granulate sind rieselfähig bei einem mittleren Korndurchmesser um 70µm und weisen ein Schüttgewicht von 520 – 540g/l auf. Ihre Zusammensetzungen sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4: Bsp. 36 – 43

Bsp.	Lösung aus Bsp.	a) Phthalocya- nin, Gew-%	b) Disp./Pol, Gew-%	c) Salz/ Sre. Gew-%	d) Zusatz Gew-%	Wasser Gew.-%
36	5	7	53	31	1	8
37	7	14	22	58	–	6
38	8	15	13	68	–	4
39	9	10	26	57	–	7
40	14	8	46	38	–	8
41	15	17	12	67	–	4
42	17	12	25	58	–	5
43	22	10	35	48	1	6

Beispiel 44:

Die in Beispiel 11 hergestellte Lösung wird in einem Bench Fluidized Spray Dryer granuliert. In der ersten Phase des Granulierungsprozesses werden Keime im Wirbelbett aufgebaut (Zulufttemperatur 200°C, Betttemperatur 95°C). Nachdem genügend Keime im Bett aufgebaut sind, wird die Betttemperatur zur Einleitung der Granullierung auf ca. 48°C abgesenkt. Die Granullierung der gesamten Lösung wird in einem Bereich von 47 – 50°C für die Betttemperatur durchgeführt. Das erhaltene Granulat besitzt am Austrag des Granulators eine Restfeuchte von 9% und wird nachfolgend in einem kontinuierlich arbeitenden Fließbett mit warmer Luft auf den Sollwert von 6% getrocknet. Das erhaltene Produkt ist ein frei fließendes Granulat mit einer mittleren Korngröße von 130µm und einem Schüttgewicht von 610g/l bei einem Anteil der Phthalocyaninverbindung von 9 Gew-%, Dispergator/Polymer von 48 Gew-% und Salz von 37 Gew-% im Feststoff.

Beispiel 45 – 57:

Nach dem gleichen Verfahren wie im Beispiel 44 werden Granulate aus den Lösungen der Beispiele 1 – 22 durch Granullierung in einem Bench Fluidized Spray Dryer und

gegebenenfalls einer Nachtrocknung im kontinuierlich arbeitenden Fließbett hergestellt. Die erhaltenen Granulate sind rieselfähig bei einem mittleren Korndurchmesser um 120 - 150 µm und weisen je nach Zusammensetzung der wirkstoffhaltigen Lösung und der Granulierungsführung ein Schüttgewicht von 500 – 800 g/l auf. Die Zusammensetzungen der Granulate sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Bsp. 45 – 57

Bsp.	Lösung aus Bsp.	a) Phthalocyanin, Gew-%	b) Disp./Pol, Gew-%	c) Salz/ Sre. Gew-%	d) Zusatz Gew-%	Wasser Gew.-%
45	1	11	54	27	–	8
46	2	10	24	55	–	11
47	4	17	48	30	–	5
48	5	7	53	31	1	8
49	6	14	49	31	–	6
50	9	10.5	27	68	–	4.5
51	12	7	26	60	–	7
52	13	19	47	28	–	8
53	14	8	46	38	–	8
54	16	14	29	55	–	8
55	18	11	14	70	–	5
56	20	9	35	51	–	5
57	21	9	55	27	3	6

Beispiel 58:

Ein Teil der in Beispiel 22 hergestellten Lösung bestehend aus Phthalocyaninverbindung, Salz, Dispergator und Zeolith wird während 24 Stunden im Vakuum getrocknet und der gewonnene Feststoff in einem Labormixer zerkleinert. Das erhaltene Produkt wird in einem Laborwirbelschichtgranulator (STREA-1, Aeromatic AG, Bubendorf, Schweiz) als Granullerkeime vorgelegt und durch die im Granulator durch den Siebboden einströmende warme Luft (ca. 85°C) aufgewirbelt. In dieses Wirbelbett wird kontinuierlich die Lösung aus Beispiel 6 mit einer Zweistoffdüse versprüht. Nach ca. 120 Minuten und einer Zufuhr von ungefähr 4000g Lösung wird die Granulierung durch Stoppen der Zufuhr der Lösung beendet. Die erhaltenen Granulate werden in derselben Anlage mit 80°C warmer Luft auf eine Restfeuchte von 8 Gew-% getrocknet. Nach Austrag des Produktes wird der Feinanteil

des Granulats abgesiebt. Man erhält ein rieselfähiges Granulat mit einer mittleren Korngröße von 310µm und einem Schüttgewicht von 680g/l. Die jeweiligen Anteile am Feststoff betragen 10 Gew-% für die Phthalocyaninverbindungen, 34 Gew-% für die Dispergatoren, 47 Gew-% für die Salze und 1 Gew-% für den Zeolith.

Beispiele 59 – 70:

Nach dem gleichen Verfahren wie im Beispiel 58 werden aus den Lösungen der Beispiele 1 bis 21 Granulate hergestellt. Diese Granulate sind rieselfähig bei einem mittleren Korndurchmesser um 220 – 350µm und weisen ein Schüttgewicht von 600 – 750g/l auf. Die Zusammensetzungen der Granulate sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 6: Bsp. 59 – 70

Bsp.	Lösung aus Bsp.	a) Phthalocya- nin, Gew-%	b) Disp./Pol, Gew-%	c) Salz/ Sre. Gew-%	d) Zusatz Gew-%	Wasser Gew.-%
59	1	11	55	27	–	7
60	3	11	12	68	–	9
61	4	17	47	30	–	6
62	5	7	53	31	1	8
63	8	14	48	31	–	7
64	9	10	26	56	–	8
65	10	9	35	45	–	11
66	12	7	25	56	–	12
67	13	20	48	26	–	6
68	14	9	48	39	–	4
69	19	6	52	34	–	8
70	21	9	55	27	3	6

Waschmittelzubereitungen enthaltend die erfindungsgemässen Granulate

Die Beispiele 71 – 88 verdeutlichen die Verwendung der erfindungsgemässen Granulate in Waschmittelzubereitungen, ohne sie darauf zu beschränken.

Tabelle 7: Bsp. 71 - 80

Beispiele	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
Bestandteile (Gew.-%)										
A)										
Natrium Lauryl- benzolsulfonsäure	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Natrium Lauryl ethersulfat (AES)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
B)										
Neodol 23-6.5E (Alkoholethoxylat)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
C)										
Zeolith A (Natrium- aluminumsilikat)	25	20	22	35	10	25		32	25	
Natriumtripolyphosphat		10			30		35		5	32
D)										
Natriumpercarbonat	20	20	20	5		20				
Natriumperborat							20		20	20
NOBS (p-Nonanoyl- oxybenzolsulfonat)						3	3		3	
E)										
Granulate, Bsp. 23-70	0.03	0.01	0.01	0.02	0.02	0.005	0.02	0.005	0.01	0.02
F)										
Parfüm	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Cellulase	1.5		1.5	1.5	1.5					
Protease		1.5				1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Polycarboxylat		4				4	4	4	4	4
Carboxymethylcellulose	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Natriumsulfat	15	13	18	25	22	20	9	25	8	10
Natriumcarbonat	10	7	10	7	7		5	13	8	6
TAED (Tetraacetyl- ethylendiamin)	3	3	3	1						3

Weitere Zusätze in kleinen Mengen (Schaumhibitoren usw.) und die Restfeuchte des Waschmittels ergänzen in der Zusammensetzung auf 100%.

Tabelle 8: Bsp. 81 – 88

Bespiele	81	82	83	84	85	86	87	88
Natrium Laurylbenzolsulfonsäure	8%	8%	8%	8%	8%	8%	8%	8%
Natrium Laurylethersulfat (AES)	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%	3%
Neodol 23-6.5E (nicht-ionisches Alkoholethoxylat)	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%
Zeolith A	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%
Polycarboxylat (Co-builder)	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%
Natriumcarbonat	18%	18%	18%	18%	18%	18%	18%	18%
Natriumsilicat	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%	4%
Natriumsulfat	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%
Hydroxyethandiphosphonsäure (Komplexierer)	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
Cellulase	1.5%	1.5%		1.5%	1.5%		1.5%	1.5%
Protease			1.5%			1.5%		
Carboxymethylcellulose	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%	1%
Natriumperborat Monohydrate	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%
TAED	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%
Seife	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%
Granulat E)	0.03	0.005	0.02	0.008	0.01	0.03	0.02	0.02

Weitere Zusätze in kleinen Mengen und die Restfeuchte des Waschmittels ergänzen in der Zusammensetzung auf 100%.

Patentansprüche:**1. Formulierung enthaltend mindestens ein Granulat welches**

- a) 2 bis 50 Gew-% mindestens eine wasserlösliche Phthalocyaninverbindung, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates,
- b) 10 bis 60 Gew-% mindestens einen anionischen Dispergator und/oder mindestens ein wasserlösliches organisches Polymer, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates,
- c) 15 bis 75 Gew-% mindestens ein anorganisches Salz und/oder eine niedermolekulare organische Säure oder deren Salze, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates,
- d) 0 bis 10 Gew-% mindestens einen weiteren Zusatzstoff, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates, und
- e) 3 bis 15 Gew-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates enthält.

2. Formulierung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat als Phthalocyaninverbindung mindestens eine wasserlösliche Zn; Fe(II); Ca; Mg; Na; K; Al; Si(IV); P(V); Ti(IV); Ge(IV); Cr(VI); Ga(III); Zr(IV); In(III); Sn(IV) oder Hf(VI) Phthalocyaninverbindung enthält.

3. Formulierung gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat mindestens eine Phthalocyaninverbindung der Formel



enthält, worin

PC das Phthalocyaninringsystem;

Me Zn; Fe(II); Ca; Mg; Na; K; Al-Zr; Si(IV); P(V); Ti(IV); Ge(IV); Cr(VI); Ga(III); Zr(IV); In(III); Sn(IV) oder Hf(VI);

Z₁ ein Halogenid-, Sulfat-, Nitrat-, Acetat- oder Hydroxy-Ion;

q 0, 1 oder 2;

r 1 bis 4;

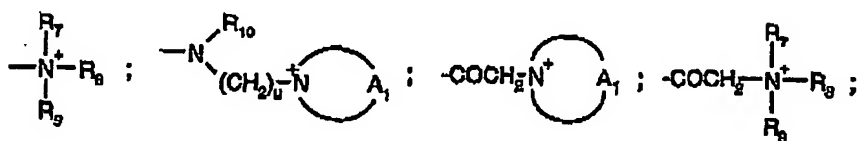
Q_1 eine Sulfo- oder Carboxylgruppe; oder einen Rest der Formel
 $-\text{SO}_2\text{X}_2-\text{R}_6-\text{X}_3^+$; $-\text{O}-\text{R}_6-\text{X}_3^+$; oder $-(\text{CH}_2)_t-\text{Y}_1^+$

worin

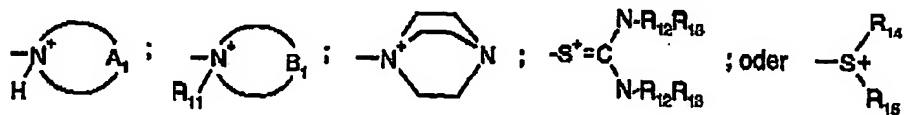
R_6 verzweigtes oder unverzweigtes C_1-C_6 -Alkyl; oder 1,3- oder 1,4-Phenyl;

X_2 $-\text{NH}-$; oder $-\text{N}-\text{C}_1-\text{C}_6$ -Alkyl-;

X_3^+ eine Gruppe der Formel



für den Fall, dass $\text{R}_6 = \text{C}_1-\text{C}_6$ -Alkyl, auch eine Gruppe der Formel



Y_1^+ eine Gruppe der Formel $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{N}^+ \text{---} \text{A}_1 \end{array} ; \quad -\text{S}^+ \begin{array}{l} \text{R}_{14} \\ \text{R}_{15} \end{array} ; \quad \text{oder} \quad -\text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \text{N}-\text{R}_{12}\text{R}_{13} \\ \text{N}-\text{R}_{12}\text{R}_{13} \end{array} ;$

t 0 oder 1;

wobei in obigen Formeln

R_7 und R_8 unabhängig voneinander C_1-C_6 -Alkyl;

R_9 C_1-C_6 -Alkyl; C_6-C_7 -Cycloalkyl; oder $\text{NR}_{11}\text{R}_{12}$;

R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander, C_1-C_6 -Alkyl;

R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_5 -Alkyl;

R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander nicht substituiertes oder durch Hydroxy, Cyano, Carboxy, Carb- C_1-C_6 -Akoxy, C_1-C_6 -Alkoxy, Phenyl, Naphthyl oder Pyridyl substituiertes C_1-C_6 -Alkyl;

u 1 bis 6;

A_1 die Ergänzung zu einem aromatischen 5- bis 7-gliedrigen Stickstoffheterocyclus, der gegebenenfalls noch ein oder zwei weitere Stickstoffatome als Ringglieder enthalten kann, und

B_1 die Ergänzung zu einem gesättigten 5- bis 7-gliedrigen Stickstoffheterocyclus, der gegebenenfalls noch 1 bis 2 Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome als Ringglieder enthalten kann;

Q₂ Hydroxy; C₁-C₂₂-Alkyl; verzweigtes C₄-C₂₂-Alkyl; C₂-C₂₂-Alkenyl; verzweigtes C₄-C₂₂-Alkenyl und Mischungen davon; C₁-C₂₂-Alkoxy; einen Sulfo- oder Carboxyrest; einen Rest

der Formel $-\text{SO}_2-\text{X}_4-\text{C}_6\text{H}_3(\text{R}_{17})_3(\text{R}_{18})_2$; $-\text{SO}_2-\text{N}(\text{R}_{18})\text{R}_{19}$; $-(\text{T}_1)_a(\text{CH}_2)_b-\text{N}^+(\text{R}_{18})\text{R}_{19}\text{R}_{22} \text{Z}_2^-$;

$-\text{CH}_2-\text{Y}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{R}_{17})_3(\text{R}_{18})_2$; $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{R}_{17})_3(\text{R}_{18})_2$; $-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_v-\text{OSO}_3\text{M}$; $-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_v-\text{SO}_3\text{M}$;

$-\text{SO}_2-\text{N}^+(\text{R}_{22})(\text{CH}_2)_v-\text{OSO}_3\text{M}$; $-\text{SO}_2-\text{X}_4-(\text{CH}_2)_v-\text{N}^+(\text{R}_{18})\text{R}_{19}$;

$-\text{CH}_2-\text{Y}_2-(\text{CH}_2)_v-\text{N}^+(\text{R}_{18})\text{R}_{19}$; $-(\text{SO}_2\text{X}_4)_w-\text{C}_6\text{H}_3(\text{R}_{18})_3(\text{R}_{19})_2$; $-\text{CH}_2\text{Y}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{R}_{18})_3(\text{R}_{19})_2$;

$-(\text{CH}_2)_w-\text{N}^+(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Cl}^-$; $-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_8)\text{Cl}^-$; $-(\text{CH}_2)_w-\text{S}^+(\text{R}_{20})\text{R}_{21}$; $-(\text{CH}_2)_w-\text{S}^+=\text{C}(\text{N-R}_{20}\text{R}_{21})_2\text{Cl}^-$;

einen verzweigten Alkoxyrest der Formel $-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_2-(\text{O})_a(\text{CH}_2)_b-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_c-\text{B}_2)(\text{CH}_2-(\text{O})_a(\text{CH}_2)_b-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_c-\text{B}_2)$;

$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-(\text{O})_a(\text{CH}_2)_b-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_c-\text{B}_2)(\text{CH}_2-(\text{O})_a(\text{CH}_2)_b-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_c-\text{B}_2)$; eine Alkylethylenoxyeinheit der Formel

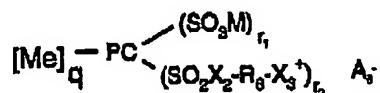
$-(\text{T}_1)_a(\text{CH}_2)_b(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_c-\text{B}_3$ oder einen Ester der Formel COOR_{23} worin

B₂ Wasserstoff; Hydroxy; C₁-C₃₀-Alkyl; C₁-C₃₀-Alkoxy; -CO₂H; -CH₂COOH; SO₃⁻M₁⁺; -OSO₃⁻M₁⁺; -PO₃²⁻; M₁; -OPO₃²⁻M₁⁺; und Mischungen davon;

B₃ Wasserstoff; Hydroxy; -COOH; -SO₃⁻M₁⁺; -OSO₃⁻M₁⁺; C₁-C₈-Alkoxy;

- M_1 ein wasserlösliches Kation;
- T_1 -O-; oder -NH-;
- X_1 und X_4 unabhängig voneinander -O-; -NH-; oder -N-C₁-C₆-Alkyl;
- R_{16} und R_{17} unabhängig voneinander Wasserstoff; die Sulfogruppe und deren Salze; die Carboxylgruppe und deren Salze oder die Hydroxylgruppe bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R_{16} und R_{17} für eine Sulfo- oder Carboxylgruppe oder deren Salze steht,
- Y_2 -O-; -S-; -NH- oder -N-C₁-C₆-Alkyl;
- R_{18} und R_{19} unabhängig voneinander Wasserstoff; C₁-C₆-Alkyl; Hydroxy-C₁-C₆-Alkyl; Cyano-C₁-C₆-Alkyl; Sulfo-C₁-C₆-Alkyl; Carboxy oder Halogen-C₁-C₆-Alkyl; nicht substituiertes oder durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy, Sulfo oder Carboxy substituiertes Phenyl; oder R_{18} und R_{19} zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gesättigten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, der zusätzlich noch ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom als Ringglied enthalten kann;
- R_{20} und R_{21} unabhängig voneinander einen C₁-C₆-Alkyl- oder Aryl-C₁-C₆-Alkylrest;
- R_{22} Wasserstoff; oder nicht substituiertes oder durch Halogen, Hydroxy, Cyano, Phenyl, Carboxy, Carb-C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl;
- R_{23} C₁-C₂₂-Alkyl; verzweigtes C₄-C₂₂-Alkyl; C₁-C₂₂-Alkenyl oder verzweigtes C₄-C₂₂-Alkenyl; C₃-C₂₂-Glykol; C₁-C₂₂-Alkoxy; verzweigtes C₄-C₂₂-Alkoxy; und Mischungen davon;
- M Wasserstoff; oder ein Alkalimetall- oder Ammoniumion,
- Z_2 ein Chlor-, Brom, Alkyl- oder Arylsulfation;
- a 0 oder 1;
- b 0 bis 6;
- c 0 bis 100;
- d 0; oder 1;
- e 0 bis 22;
- v eine ganze Zahl von 2 bis 12;
- w 0 oder 1; und
- A ein organisches oder anorganisches Anion
- bedeuten, und
- s im Falle einwertiger Anionen A^- gleich r und im Falle mehrwertiger Anionen $\leq r$ ist, wobei A_s^- die positive Ladung kompensieren muss; wobei, wenn $r \neq 1$, die Reste Q_i gleich oder verschieden sein können,
- und wobei das Phthalocyaninringsystem auch noch weitere löslichmachende Gruppen enthalten kann.

4. Formulierung gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat mindestens eine Phthalocyaninverbindung der Formel (2a)



enthält, worin

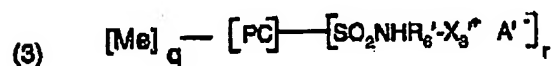
Me, q, PC, X₂, X₃ und R₆ die unter der Formel (1a) angegebene Bedeutung haben,

M Wasserstoff, ein Alkalimetall-, Ammonium- oder Aminsatzion;

bedeutet, und die Summe der Zahlen r₁ und r₂ von 1 bis 4 reicht und

A_c⁻ die positive Ladung des Restmoleküls genau kompensiert,

oder der Formel



enthält, worin

Me, q und PC die unter der Formel (1a) angegebene Bedeutung haben,

R'₆ C₂-C₆-Alkyl;

r₁ eine Zahl von 1 bis 4;

X₃' eine Gruppe der Formel $\begin{array}{c} \text{R}_7 \\ | \\ -\text{N}^+-\text{R}_8 \\ | \\ \text{R}_9 \end{array}$; $-\text{N}^+ \text{C}_6\text{H}_4 \text{R}_{21}$; $-\text{N}^+ \text{C}_8\text{H}_{15}$;

oder $\begin{array}{c} \text{R}_{11} \\ | \\ -\text{N}^+ \text{C}_6\text{H}_{10} \text{N} \end{array}$ bedeuten,

worin

R₇ und R₉ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder durch Hydroxy, Cyano, Halogen oder Phenyl substituiertes C₁-C₄-Alkyl;

R₉ R₇; Cyclohexyl oder Amino;

R₁₁ C₁-C₄-Alkyl;

R₂₁ C₁-C₄-Alkyl; C₁-C₄-Alkoxy; Halogen; Carboxy; Carb-C₁-C₄-Alkoxy oder Hydroxy; und

A' ein Halogenid-, Alkylsulfat- oder Arylsulfation;

bedeuten, wobei die Reste -SO₂NHR'₆-X₃⁺A' gleich oder verschieden sein können.

5. Formulierung gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat mindestens eine Phthalocyaninverbindung der Formel



enthält, worin

PC das Phthalocyaninringsystem;

Me Zn; Fe(II); Ca; Mg; Na; K; Al-Zr; Si(IV); P(V); Ti(IV); Ge(IV); Cr(VI); Ga(III); Zr(IV); In(III); Sn(IV) oder Hf(VI);

Z₁ ein Halogenid-, Sulfat-, Nitrat-, Acetat- oder Hydroxy-Ion;

q 1; oder 2;

Y_{3'} Wasserstoff; ein Alkalimetall- oder Ammoniumion; und

r eine beliebige Zahl von 1 bis 4;

bedeuten.

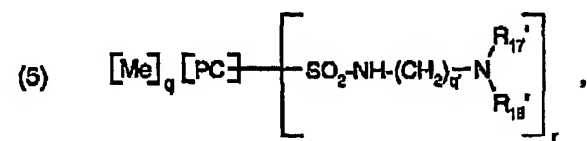
6. Formulierung gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat mindestens eine Phthalocyaninverbindung der Formel (4) enthält, worin

Me Zn oder Al-Zr; und

Z₁ ein Halogenid-, Sulfat-, Nitrat-, Acetat- oder Hydroxy-Ion;

bedeuten.

7. Formulierung gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat mindestens eine Phthalocyaninverbindung der Formel



enthält, worin

PC, Me und q die in Formel (4) angegebene Bedeutung haben;

R_{17'} und R_{18'} unabhängig voneinander Wasserstoff; Phenyl; Sulfophenyl; Carboxyphenyl; C₁-C₈-Alkyl; Hydroxy C₁-C₈-Alkyl; Cyano C₁-C₈-Alkyl; Sulfo C₁-C₈-Alkyl; Carboxy C₁-C₈-Alkyl oder Halogen C₁-C₈-Alkyl oder zusammen mit dem Stickstoffatom den Morpholinring;

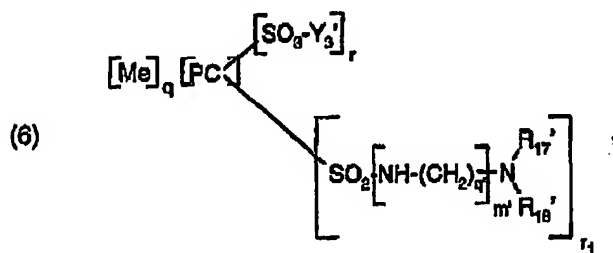
q' eine ganze Zahl von 2 bis 6; und

r eine Zahl von 1 bis 4;

bedeuten, wobei, falls $r > 1$, die im Molekül vorhandenen Reste $-\text{SO}_2\text{-NH-(CH}_2\text{)}_q\text{-N}$ $\begin{matrix} \text{R}_{17}' \\ \text{R}_{18}' \end{matrix}$

gleich oder verschieden sein können.

8. Formulierung gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat mindestens eine Phthalocyaninverbindung der Formel



enthält, worin

PC, Me und q die in Formel (4) angegebenen Bedeutung haben,

Y₃' Wasserstoff; ein Alkalimetall- oder Ammoniumion,

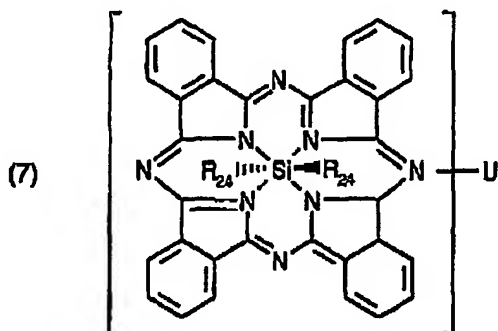
q' eine ganze Zahl von 2 bis 6;

R₁₇' und R₁₈' unabhängig voneinander Wasserstoff; Phenyl; Sulfophenyl; Carboxyphenyl; C₁-C₆-Alkyl; Hydroxy C₁-C₆-Alkyl; Cyano C₁-C₆-Alkyl; Sulfo C₁-C₆-Alkyl; Carboxy C₁-C₆-Alkyl oder Halogen C₁-C₆-Alkyl oder zusammen mit dem Stickstoffatom den Morpholinring,

m' 0 oder 1; und

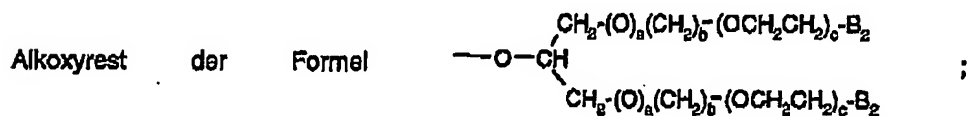
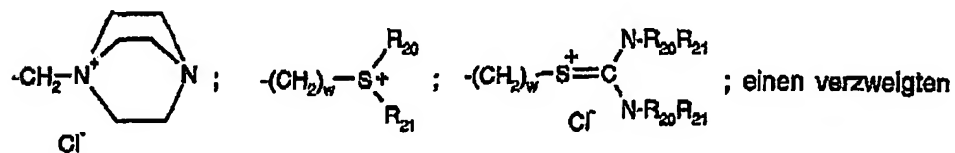
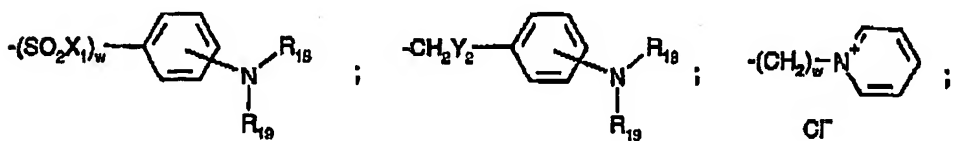
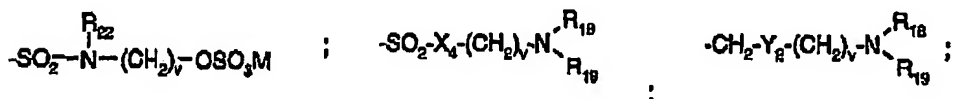
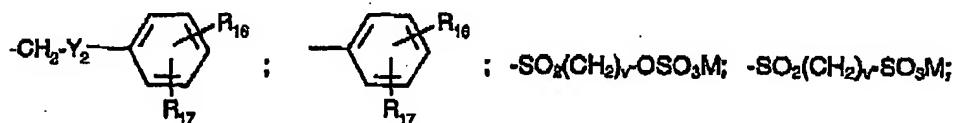
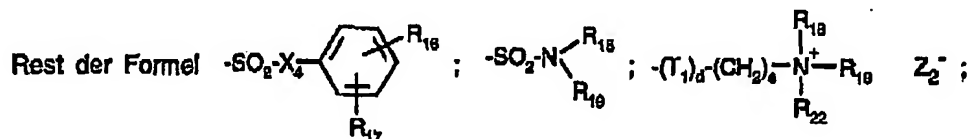
r und r₁ unabhängig voneinander eine beliebige Zahl von 0,5 bis 3,5 bedeuten, wobei die Summe r + r₁ mindestens 1, jedoch höchstens 4 beträgt.

9. Formulierung gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat mindestens eine Phthalocyaninverbindung der Formel



enthält, worin

R_{24} Hydroxy; C_1 - C_{22} -Alkyl; verzweigtes C_4 - C_{22} -Alkyl; C_1 - C_{22} -Alkenyl; verzweigtes C_4 - C_{22} -Alkenyl und Mischungen davon; C_1 - C_{22} -Alkoxy; einen Sulfo- oder Carboxylrest; einen





- U $-(T_1)_d(CH_2)_b(OCH_2CH_2)_c-B_3$ oder einen Ester der Formel $COOR_{23}$; und $[Q_1]_r^+A_s^-$; oder Q_2 ; bedeuten, wobei $R_{16}, R_{17}, R_{18}, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22}, R_{23}, B_2, B_3, M, M_1, Q_1, Q_2, A_s, T_1, X_1, Y_2, Z_2'$ a, b, c, d, e, r, v und w dabei die in den Formeln (1a) und (1b) angegebenen Bedeutungen haben.

10. Formulierung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat 4 bis 30 Gew-% mindestens einer Phthalocyaninverbindung enthält.
11. Formulierung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat 5 bis 20 Gew-% mindestens einer Phthalocyaninverbindung enthält.
12. Formulierung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat 12 bis 60 Gew-% mindestens eines anionischen Dispergators und/oder mindestens eines wasserlöslichen organischen Polymers enthält.
13. Formulierung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat 12 bis 55 Gew-% mindestens eines anionischen Dispergators und/oder mindestens eines wasserlöslichen organischen Polymers enthält.
14. Formulierung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat als anionischen Dispergator ein oder mehrere Kondensationsprodukte aus der folgenden Gruppe enthält: Kondensationsprodukte aus aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd, Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit gegebenenfalls chlorierten Diphenylen oder Diphenyloxiden und gegebenenfalls Formaldehyd, (Mono/Di-)Alkyl-naphthalinsulfonate, Na-Salze polymerisierter organischer Sulfosäuren, Na-Salze polymerisierter Alkyl-naphthalinsulfosäure, Na-Salze polymerisierter Alkylbenzolsulfosäure, Alkylarylsulfonate, Na-Salze von Alkylpoly-glykolethersulfaten, polyalkylierte polynukleare Arylsulfonate, methylenverknüpfte Kondensationsprodukte von Arylsulfosäuren und Hydroxyarylsulfosäuren, Na-Salze von Dialkylsulfobornsteinsäure, Na-Salze von Alkyldiglykolethersulfaten, Na-Salze von Polynaphthalinmethansulfonaten, Lignin- oder Oxiligninsulfonate oder heterocyclische Polysulfonsäuren.

15. Formulierung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat als anionischen Dispergator ein Kondensationsprodukt aus der folgenden Gruppe enthält:

Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfosäuren mit Formaldehyd, Na-Salze polymerisierter organischer Sulfosäuren, (Mono/DI-)Alkyl-naphthalinsulfonate, Polyalkylierte polynukleare Arylsulfonate, Na-Salze von polymerisierten Alkylbenzolsulfosäure, Ligninsulfonate, Oxiligninsulfonate und Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfosäure mit einem Polychlormethyldiphenyl.

16. Formulierung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat als wasserlösliches (aber nicht notwendigerweise filmbildendes) Polymer eine oder mehrere Verbindungen aus der folgenden Gruppe enthält;

Gelatine, Polyacrylate, Polymethacrylate, Copolymere von Ethylacrylat, Methylmethacrylat und Methacrylsäure (Ammoniumsalz), Polyvinylpyrrolidone, Vinylpyrrolidone, Vinylacetate, Copolymere von Vinylpyrrolidon mit langkettigen Olefinen, Poly(vinylpyrrolidon/dimethylaminoethylmethacrylate), Copolymere von Vinylpyrrolidon/dimethylaminopropylmethacrylamiden, Copolymere von Vinylpyrrolidon/dimethylaminopropylacrylamiden, quaternisierte Copolymere von Vinylpyrrolidon und Dimethylaminoethylmethacrylaten, Terpolymere von Vinylcaprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylaten, Copolymere von Vinylpyrrolidon und Methacrylamidopropyl-Trimethylammoniumchlorid, Terpolymere von Caprolactam/Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylaten, Copolymere aus Styrol und Acrylsäure, Polycarbonsäuren, Polyacrylamide, Carboxymethylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Polyvinylalkohole, gegebenenfalls verseiftes Polyvinylacetat, Copolymere aus Maleinsäure mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen sowie Mischpolymerisate aus den genannten Polymeren, Polyethylenglykol (MW = 4000 - 20000), Copolymere von Ethylenoxyd mit Propylenoxyd (MW > 3500), Alkylenoxid-, insbesondere Propylenoxid-Kondensationsprodukte (Block-polymerisate), Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylacetat, Ethylenoxid-Propylenoxid-Addukte an Diamine, vor allem Ethylendiamin, Polystyrenesulfonsäure, Polyethylen-sulfonsäure, Copolymere aus Acrylsäure mit sulfonierten Styrolen, Gummi arabicum, Carboxymethylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Natrium-Carboxymethylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose-phthalat, Maltodextrin, Stärke, Sucrose, Lactose, enzymatisch modifizierte und anschliessend hydrierte Zucker, wie sie unter dem Namen "Isomalt" erhältlich sind, Rohrzucker, Polyasparaginsäure, Traganth und Polyvinylalkohole.

17. Formulierung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat als wasserlösliches Polymer eine Verbindung aus der folgenden Gruppe enthält: Carboxymethylcellulose, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Gelatine, versifite Polyvinylacetate, Copolymere aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Maltodextrine, Poly-asparaginsäure sowie Polyacrylate und Polymethacrylate.

18. Formulierung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat 20 – 75 Gew-% mindestens eines anorganischen Salzes und/oder mindestens einer niedermolekularen organischen Säure und/oder deren Salz enthält.

19. Formulierung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat 25 – 70 Gew-% mindestens eines anorganischen Salzes und/oder mindestens einer niedermolekularen organischen Säure und/oder deren Salz enthält.

20. Formulierung gemäss Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat als anorganische Salze und/oder niedermolekulare organische Säuren und deren Salze mindestens eine Verbindung aus der Gruppe bestehend aus Carbonat; Bicarbonat; Phosphat; Polyphosphat; Sulfat; Silikat; Sulfit; Borat; Halogenid; Pyrophosphat; aliphatische Carbonsäure mit einer Gesamtzahl von 1 bis 12 C-Atomen, welche gegebenenfalls durch Hydroxy und/oder Amino substituiert ist; Aminopolycarboxylat; Phytat; Phosphonat; Aminopolyposphonat; Aminoalkylenpoly-(alkylenphosphonat); Polyphosphonat; Polycarboxylat; wasserlösliche Polysiloxan, und wasserlösliches Salz, das in Waschmittel- und/oder Waschmittelzusatzformulierungen eingesetzt wird enthält.

21. Formulierung gemäss Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat als niedermolekulare organische Säuren mehrbasige aliphatische C₂-C₁₂-Carbonsäuren oder deren Salze enthält.

22. Formulierung gemäss Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat als niedermolekulare organische Säuren Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure, Propionsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Zitronensäure, Ameisensäure, Gluconsäure, p-Toluolsulfonsäure, Terephthalsäure, Benzoesäure, Phthalsäure, Acrylsäure und/oder Polyacrylsäure und/oder deren Salze enthält.

23. Formulierung gemäss einem der Ansprüche 1 – 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat 0. – 5 Gew-% mindestens eines weiteren Zusatzes enthält.

24. Formulierung gemäss Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat Netzmittel, Desintegrationsmittel, Füllmittel, wasserunlösliche oder wasserlösliche Farbstoffe oder Pigmente sowie Lösungsbeschleuniger, optische Aufheller, Zeolithe, Talk, Pulvercellulose, Faserzellulose, mikro-kristalline Cellulose, Kaolin, TiO_2 , SiO_2 und/oder Magnesiumtrisilikat enthält.

25. Formulierung gemäss einem der Ansprüche 1 – 24, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat aus

- a) 4 bis 30 Gew-% mindestens einer wasserlöslichen Phthalocyaninverbindung, wie in den Ansprüchen 2 – 9 definiert,
- b) 12 bis 60 Gew-% mindestens eines anionischen Dispergators und/oder mindestens eines wasserlöslichen organischen Polymers wie in den Ansprüchen 14 und 15 definiert,
- c) 20 bis 75 Gew-% mindestens eines anorganischen Salzes und/oder einer niedermolekularen organischen Säure oder deren Salze wie in den Ansprüchen 20 – 22 definiert,
- d) 0 bis 5 Gew-% mindestens eines weiteren Zusatzstoffes wie in Anspruch 24 definiert, und
- e) 3 bis 15 Gew-% Wasser, bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht des Granulates, besteht.

26. Formulierung gemäss einem der Ansprüche 1 – 24, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat aus

- a) 5 bis 20 Gew-% mindestens einer wasserlöslichen Phthalocyaninverbindung, wie in den Ansprüchen 2 – 9 definiert,
- b) 12 bis 55 Gew-% mindestens eines anionischen Dispergators und/oder mindestens eines wasserlöslichen organischen Polymers wie in den Ansprüchen 14 und 15 definiert,
- c) 25 bis 70 Gew-% mindestens eines anorganischen Salzes und/oder einer niedermolekularen organischen Säure oder deren Salze wie in den Ansprüchen 20 – 22 definiert,

- d) 0 bis 5 Gew-% mindestens eines weiteren Zusatzstoffes wie in Anspruch 24 definiert, und
- e) 3 bis 15 Gew-% Wasser, bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht des Granulates, besteht.

27. Formulierung gemäss einem der Ansprüche 1 – 24, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat aus

- a) 2 bis 50 Gew-% mindestens einer wasserlöslichen Phthalocyaninverbindung, der oben definierten Formel (2a), (3), (4), (5), (6) und/oder (7), und
- b) 10 bis 60 Gew-% mindestens eines anionischen Dispergators aus der Gruppe bestehend aus Kondensationsprodukten von Naphthalinsulfosäure mit Formaldehyd; Na-Salzen polymerisierter organischer Sulfosäuren; (Mono/Di-)Alkyl-naphthalinsulfonaten; Polyalkylierten polynuklearen Arylsulfonaten; Na-Salzen von polymerisierten Alkylbenzolsulfosäuren; Ligninsulfonaten; Oxiligninsulfonaten und Kondensationsprodukten von Naphthalinsulfosäure mit einem Polychlormethyldiphenyl; und/oder mindestens eines wasserlöslichen organischen Polymers aus der Gruppe bestehend aus Carboxymethylcellulose; Polyacrylamide; Polyvinylalkohole; Polyvinylpyrrolidone; Gelatine; verseifte Polyvinylacetate; Copolymere aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Maltodextrine, Polyasparaginsäure; Polyacrylate und Polymethacrylate, und
- c) 15 bis 75 Gew-% mindestens eines anorganischen Salzes und/oder einer niedermolekularen organischen Säure oder deren Salze aus der Gruppe bestehend aus Carbonaten; Bicarbonaten; Phosphaten; Polyphosphaten; Sulfaten; Silikaten; Sulfiten; Boraten; Halogeniden; Pyrophosphaten; aliphatischen Carbonsäuren mit einer Gesamtzahl von 1 bis 12 C-Atomen, welche gegebenenfalls durch Hydroxy und/oder Amino substituiert sind; Aminopolycarboxylaten; Phytaten; Phosphonate; Aminopolyposphonate; Aminoalkylenpoly(alkylenphosphonaten); Polyphosphonaten, Polycarboxylaten; wasserlöslichen Polysiloxane, und wasserlöslichen Salze, die in

Waschmittel- und/oder Waschmittelzusatzformulierungen eingesetzt werden, und

- d) 0 bis 10 Gew-% mindestens eines weiteren Zusatzstoffes aus der Gruppe bestehend aus Netzmitteln; Desintegrationsmitteln; Füllmitteln, wasserunlöslichen oder wasserlöslichen Farbstoffen oder Pigmenten; Lösungs-beschleuniger; optischen Aufhellern; Aluminiumsilikaten; Talk; Kaolin; TiO_2 ; SiO_2 und Magnesiumtrisilikat, und
- e) 9 bis 15 Gew-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates, enthält.

28. Formulierung gemäss einem der Ansprüche 1 – 27, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat eine mittlere Korngrösse $< 500\mu\text{m}$ hat.

29. Formulierung gemäss einem der Ansprüche 1 – 27, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat eine mittlere Korngrösse 40 - $400\mu\text{m}$ hat.

30. Verwendung einer Formulierung gemäss einem der Ansprüche 1 – 29 als Waschmittel, Waschmittelzusätze oder Zusatzstoffkonzentrat.

31. Verwendung einer Formulierung gemäss Anspruch 30 als/oder in einem Vor-und/oder Nachbehandlungsmittel, Fleckensalz, Waschkraftverstärker, Weichspüler, Bleichmittel und/oder UV-Schutz-Verstärker.

32. Verwendung einer Formulierung gemäss Anspruch 30 als Pulver, (Super)Kompaktpulver, ein- oder mehrschichtige Tablette (Tabs), Bar, Block, Sheet, Paste, Waschmittelgel, als Pulver, Paste, Gel oder Flüssigkeit, die in Kapseln oder in Beuteln (sachets) verpackt ist.

33. Waschmittelformulierung gemäss einem der Ansprüche 1 – 29 bestehend aus

- I) 5 - 70 % A) mindestens ein anionisches Tensid und/oder B) mindestens eines nichtionischen Tensids, bezogen auf das Gesamtgewicht der Waschmittelformulierung
- II) 5 - 60 % C) mindestens eine Buildersubstanz, bezogen auf das Gesamtgewicht der Waschmittelformulierung

- III) 0 - 30 % D) mindestens ein Peroxid und gegebenenfalls mindestens ein Aktivator, bezogen auf das Gesamtgewicht der Waschmittelformulierung und
- IV) 0,001 - 1 % E) mindestens ein Granulat wie in Ansprüchen 1 - 29 definiert, und
- V) 0 - 60 % F) mindestens ein weiterer Zusatz, und
- VI) 0 - 5 % G) Wasser.

34. Waschmittelformulierung gemäss Anspruch 33 bestehend aus

- I) 5 - 70 % A) mindestens eines anionischen Tensids aus der Gruppe bestehend aus Alkylbenzolsulfonaten mit 9 - 15 C-Atomen im Alkylrest; Alkyl-naphthalinsulfonaten mit 8 - 16 C-Atomen im jeweiligen Alkylrest; Alkylbenzolsulfonaten mit 9 - 15 C-Atomen im Alkylrest; Alkyl-naphthalinsulfonaten mit 8 - 16 C-Atomen im jeweiligen Alkylrest oder Alkalimetallsarcosinaten der Formel $R-CO-N(R_1)-CH_2COOM_1$,
 worin R Alkyl oder Alkenyl mit 8 - 18 C-Atomen im Alkyl- oder Alkenylrest,
 R_1 C₁-C₄-alkyl und
 M_1 ein Alkalimetall bedeutet und/oder
 B) mindestens einem nichtionischen Tensid aus der Gruppe bestehend aus einem Kondensationsprodukt von 3 - 8 Mol Ethylenoxid mit 1 Mol primärem Alkohol, der 9 - 15 C-Atome besitzt,
- II) 5 - 60 % C) einer Buildersubstanz aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallphosphaten; Karbonaten; Bikarbonaten, Silikaten; Aluminiumsilikaten; Polycarboxylaten; Polycarbonsäuren; organischen Phosphonaten oder Aminoalkylenpoly-(alkylenphosphonate), und
- III) 0 - 30 % D) eines Peroxids aus der Gruppe bestehend aus organischen Mono- oder Polyperoxiden; organischen Persäuren oder deren Salzen; Persulfaten; Perboraten; Percarbonaten Persilikaten,
- IV) 0,001 - 1 % E) eines Granulates, welches
 - a) 2 bis 50 Gew-% mindestens eine wasserlösliche Phthalocyaninverbindung, der oben definierten Formel (2a), (3), (4), (5), (6) und/oder (7), und

- b) 10 bis 60 Gew-% mindestens einen anionischen Dispergator aus der Gruppe bestehend aus Kondensationsprodukten von Naphthalinsulfosäure mit Formaldehyd; Na-Salzen polymerisierter organischer Sulfosäuren; (Mono/Di-)Alkyl-naphthalinsulfonaten; Polyalkylierten polynuklearen Arylsulfonaten; Na-Salzen von polymerisierten Alkylbenzolsulfosäuren; Ligninsulfonaten; Oxiligninsulfonaten und Kondensationsprodukten von Naphthalinsulfosäure mit einem Polychlormethyldiphenyl; und/oder mindestens ein wasserlösliches organisches Polymer aus der Gruppe bestehend aus Carboxymethylcellulose; Polyacrylamide; Polyvinylalkohole; Polyvinylpyrrolidone; Gelatine; verseifte Polyvinylacetate; Copolymere aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Maltodextrine, Polyasparaginsäure; Polyacrylate und Polymethacrylate, und
- c) 15 bis 75 Gew-% mindestens ein anorganisches Salz und/oder eine niedermolekulare organische Säure oder deren Salze aus der Gruppe bestehend aus Carbonaten; Bicarbonaten; Phosphaten; Polyphosphaten; Sulfaten; Silikaten; Sulfiten; Boraten; Halogeniden; Pyrophosphaten; aliphatischen Carbonsäuren mit einer Gesamtzahl von 1 bis 12 C-Atomen, welche gegebenenfalls durch Hydroxy und/oder Amino substituiert sind; Aminopolycarboxylaten; Phytaten; Phosphonate; Amino-polyphosphonate; Aminoalkylenpoly(alkylen-phosphonaten); Polyphosphonaten, Polycarboxylaten; wasserlöslichen Polysiloxane, und wasserlöslichen Salze, die in Waschmittel- und/oder Waschlösungszusatzformulierungen eingesetzt werden, und
- d) 0 bis 10 Gew-% mindestens einen weiteren Zusatzstoff aus der Gruppe bestehend aus Netzmitteln; Desintegrationsmitteln; Füllmitteln, wasserunlöslichen oder wasserlöslichen Farbstoffen oder Pigmenten; Lösungs-beschleuniger; optischen Aufhellern; Aluminiumsilikaten; Talk; Kaolin; TiO_2 ; SiO_2 und Magnesiumtrisilikat, und
- e) 3 bis 15 Gew-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulates, enthält,

V) 0 – 60 % F) weiterer Zusätze aus der Gruppe bestehend aus optischen Aufhellern; Suspensionsmittel für Schmutz; pH-Regulatoren; Schaumregulatoren; Salze zur Regelung der Sprühtrocknung und der Granuliereigenschaften; Duftstoffe; Antistatika; Weichspüler; Enzyme; Bleichmittel; Pigmente; Nuanciermittel; Polymere, die Anschmutzungen beim Waschen von Textilien durch in der Waschlösung befindliche Farbstoffe, die sich unter Waschbedingungen von den Textilien abgelöst haben, verhindern; und Perborat-Aktivatoren, und

VI) 0 – 5 % G) Wasser.

35. Verfahren zur Herstellung eines Granulates gemäss einem der Ansprüche 1 - 29, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst eine wässrige Lösung der Phthalocyaninverbindung herstellt, diese mit dem anionischen Dispergator und/oder dem Polymer bzw. einer Polymerlösung, dem Salz und gegebenenfalls weiteren Zusätzen versetzt und rührt, bis eine homogene Lösung (oder Suspension) erhalten wird, und dann der wässrigen Lösung in einem Trocknungsschritt bis auf eine Restmenge sämtliches Wasser entzieht, wobei gleichzeitig Feststoffpartikel (Granulate) gebildet werden.

36. Verfahren gemäss Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserentzug durch Sprühtrocknung erfolgt.

37. Verfahren gemäss Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserentzug durch Sprühtrocknung mit direkter Rückführung der Feinpartikel des Feststoffes in die Sprühzone erfolgt.

38. Verfahren gemäss Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserentzug in einem Fluidized Spray Dryer erfolgt.

39. Verfahren gemäss Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserentzug in einem Wirbelschichtgranulator erfolgt.

40. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 35 – 39, dadurch gekennzeichnet, dass durch Membrantrennverfahren von organischen Nebenprodukten gereinigte Phthalocyaninlösungen verwendet werden.

41. Granulat wie in einem der Ansprüche 1 – 29 definiert, mit der Bedingung, dass es kein ethoxyliertes Stearyl-diphenyloxyethyldiethyltriämin enthält.

42. Granulat wie in Anspruch 41 definiert, mit der Bedingung, dass es nicht umhüllt ist und eine im wesentlichen homogene Verteilung der Inhaltsstoffe hat.

43. Behandlung von Textilien mit einer Formulierung gemäss Ansprüchen 1 – 34.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Formulierungen enthaltend wasserlösliche nicht-umhüllte Granulate von Phthalocyaninverbindungen, ein Verfahren zu deren Herstellung, sowie ihre Verwendung in Waschmittel- und Waschmittelzusatzformulierungen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☒ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.